N° d'ordre : 142

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR INGÉNIEUR

MENTION CRISTALLOGRAPHIE

PAR

Alain FILHOL

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Contribution à l'étude de la molécule d'hexogène dans le cristal et à l'état libre ou en solution.

Soutenue le 25 juin 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. GAY, Professeur ..... *Président*

J. CLASTRE, Professeur .....
J. LASCOMBE, Professeur ..... } *Examinateurs*
J. CHERVILLE, Docteur ès Sciences Physiques.....

— 1971 —

N° d'ordre : 142

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR INGÉNIEUR

MENTION CRISTALLOGRAPHIE

PAR

Alain FILHOL

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Contribution à l'étude de la molécule d'hexogène dans le cristal et à l'état libre ou en solution.

Soutenue le 25 juin 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. GAY, Professeur ..... *Président*

J. CLASTRE, Professeur .....
J. LASCOMBE, Professeur .... } *Examinateurs*
J. CHERVILLE, Docteur ès Sciences Physiques .....

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents

A mes Amis

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de BORDEAUX I.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma gratitude à Monsieur le Professeur R.GAY pour son accueil et pour l'aide qu'il m'a apportée en particulier dans les moments difficiles.

Monsieur le Professeur J.CLASTRE m'a proposé le sujet de ces recherches qu'il a su rendre passionantes par ses encouragements et aussi par la liberté qu'il m'a toujours accordée. Qu'il trouve ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur J.LASCOMBE, Directeur du Laboratoire de Spectrométrie Infrarouge, s'est beaucoup intéressé à cette étude et le prouve aujourd'hui encore en faisant partie de ce jury de thèse. Je l'en remercie très vivement.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, pour sa bienveillance à mon égard et l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Monsieur J.CHERVILLE, responsable du programme d'étude sur l'hexogène, m'a toujours prodigué ses encouragements et a accepté de venir juger mon travail. Je lui renouvelle ici, l'assurance de ma profonde reconnaissance et de mon amitié.

Madame REY-LAFON, Chargée de Recherche au C.N.R.S., Monsieur CLEMENT, Maître-Assistant à l'Université de BORDEAUX I et Monsieur PESQUER, Ingénieur au C.N.R.S., m'ont fait bénéficier de leurs connaissances dans des domaines qui ne m'étaient pas familiers. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent également aux autres membres du laboratoire et du Centre d'Essais Scientifiques et Techniques d'Aquitaine, pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée et pour les services qu'ils m'ont si souvent rendus.

L'aide matérielle du Commissariat à l'Energie Atomique a grandement facilité ces recherches.

AVANT-PROPOS

Notre travail fait partie d'une étude générale du comportement de l'hexogène sous et après irradiation (*), entreprise au Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine (C.E.S.T.A.). Elle a permis d'interpréter un bon nombre des propriétés physico-chimiques de l'hexogène et constitue une étape vers la compréhension des processus de radiolyse des nitramines ainsi que du mécanisme primaire de la détonation.

Nous en rappellerons ici les grandes lignes :

- Les produits de radiolyse (gaz, solides radicaux) ont été analysés en fonction de la nature du rayonnement (UV, X, γ, $\bar{e}$, p, n), de la dose et de la température, principalement par spectrométrie de masse, chromatographie en phase gazeuse et Résonance Paramagnétique Electronique. Notre contribution à ce premier point s'est limitée à la préparation de monocristaux, à leur orientation sur un porte-échantillon conçu pour être compatible avec divers appareils de mesure, et à l'étude sous microscope de l'effet du rayonnement ultra-violet sur des monocristaux, dans le domaine de température compris entre -180 C et +25 C.

- Cependant, on ne pouvait espérer comprendre les phénomènes observés sans avoir une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques du composé non-iradié, et des actions inter et intramoléculaires. Des travaux de Diffusion Rayleigh Dépolarisée, de spectrométrie infrarouge et Raman ainsi que de Résonance Magnétique Nucléaire ont donc été effectués.

Notre thèse se rattache à cette seconde partie.

A l'origine, les techniques radiocristallographiques semblaient suffisantes mais l'étendue des problèmes posés a nécessité peu à peu l'apport de disciplines variées ainsi que la mise au point ou l'écriture de plusieurs programmes FORTRAN IV de calcul sur ordinateur.

- En premier lieu, nous avons étudié la molécule d'hexogène dans le cristal ainsi que la cohésion et la dilatation thermique de ce dernier.

- Ensuite nous avons déterminé la conformation de la molécule d'hexogène en solution.

S O M M A I R E

pages

INTRODUCTION 1

TABLEAU DES PRINCIPALES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HEXOGENE 4

PREMIERE PARTIE : ETAT SOLIDE 9

I-1 COMPARAISON DES PARAMETRES MOLECULAIRES DES NITRAMINES DE STRUCTURE CONNUE 10

I-1-1 Hexogène 10
I-1-2 Hexogène-HMPT 14
I-1-3 Hexogène-sulfolane 16
I-1-4 Comparaison des groupements nitramines 18
I-1-5 Conclusion 24

I-2 COHESION CRISTALLINE 25

I-2-1 Introduction 25
I-2-2 Interactions entre les groupements $(CH_2)_2N\text{-}NO_2$ de molécules voisines 26
I-2-3 Arrangement de la structure cristalline 28

I-3 INTERPRETATION DE L'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE DES ATOMES 34

I-3-1 Agitation thermique de l'hexogène à température ordinaire 35
I-3-2 Théorie de l'analyse des fonctions d'occupation thermique 35

- Introduction
- Principe des calculs
- Interprétation des tenseurs T, L et S
- Tests de rigidité de la molécule
- Discussion de l'hypothèse de rigidité de la molécule

pages

I-3-3 Application de la méthode T.L.S à la molécule d'hexogène 45

- Résultats
- Discussion des résultats

I-3-4 Détermination des fréquences des vibrations de translation et de rotation moléculaires à partir des résultats de l'agitation thermique 56

- Théorie
- Approximation permettant l'application de ces équations à une maille cristalline quelconque
- Résultats pour l'hexogène

I-3-5 Comparaison des valeurs calculées et des fréquences déterminées par les spectroscopies infrarouge et Raman 62

- Introduction
- Résultats pour l'hexogène
- Discussion

I-3-6 Conclusion 67

I-4 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DILATATION THERMIQUE LINEAIRE DE L'HEXOGENE ENTRE -170 C et 175 C PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 69

I-4-1 Introduction 69
I-4-2 Méthode 70
I-4-3 Appareillage 71

- basses températures
- températures comprises entre -5 C et l'ambiante
- températures comprises entre l'ambiante et + 200 C

I-4-4 Mesure des coefficients de dilatation de l'hexogène 74
I-4-5 Interprétation 84

pages

DEUXIEME PARTIE : ETAT LIBRE OU EN SOLUTION 86
"DETERMINATION DE LA CONFORMATION DE LA MOLECULE D'HEXOGENE".

II-1 CALCULS THEORIQUES 87

II-1-1 Introduction 87
II-1-2 Méthode INDO 88
II-1-3 Application de la méthode INDO à la détermination de la conformation de la molécule d'hexogène en solution 91

- Hypothèses et choix des paramètres
- Résultats

II-2 CONFRONTATION DES RESULTATS OBTENUS PAR DIVERSES TECHNIQUES 97

II-2-1 Spectres Infrarouge et Raman 97
II-2-2 Spectre R.M.N. 98
II-2-3 Diffusion RAYLEIGH dépolarisée 98

II-3 CONCLUSION 99

CONCLUSION 101

ANNEXE I : Octogène β 104

ANNEXE II : Méthode INDO 111

TABLEAUX : Paramètres cristallins de l'hexogène en fonction de la température 116

BIBLIOGRAPHIE 125

INTRODUCTION

I N T R O D U C T I O N

Si l'on admet que les propriétés de l'hexogène étudiées par ailleurs - la radiolyse et la détonation par exemple - dépendent fortement des interactions moléculaires, il est intéressant de connaître la conformation de la molécule "libre" - c'est à dire sans interaction - pour la comparer à celle de la molécule à l'état solide.

En premier lieu, il fallait reprendre et compléter l'étude de la molécule d'hexogène en milieu solide.

- les structures cristallines, à température ordinaire, de l'hexogène et du complexe hexogène-sulfolane ont été décrites respectivement par HARRIS (1959) et par RERAT (1968). On constate que la molécule d'hexogène ne possède pas la même forme dans ces deux composés.

- la mise en évidence d'une troisième conformation possible aurait permis de préciser la déformabilité de cette molécule mais nous n'avons pu déterminer la structure des cristaux du complexe hexogène - hexaméthapol (*) préparé au laboratoire car ils présentent tous une "surstructure".

- A partir de ces données nous avons étudié l'influence des forces intermoléculaires sur la géométrie du groupement nitramine et l'empilement cristallin.

(*) Hexamethylphosphorotriamide ou HMPT.

- L'agitation thermique anisotrope des atomes a été décrite en termes de mouvements moléculaires. Les amplitudes de vibration calculées par cette méthode sont reliées aux fréquences et comparées à celles mesurées par spectroscopie infrarouge et Raman.

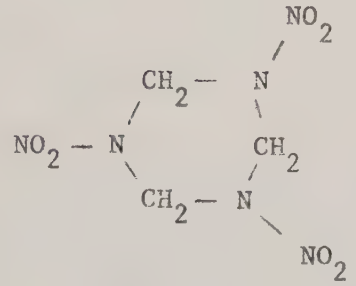
- La dilatation thermique anisotrope du cristal a été mesurée entre -160 C et +175 C par diffraction des rayons X puis interprétée à partir des résultats précédents.

Nous avons ensuite déterminé la conformation de la molécule "libre" d'hexogène à l'aide du calcul théorique des énergies et des moments dipolaires d'un petit nombre de formes probables déduites de l'étude précédente à l'état solide et de données spectroscopiques pour l'hexogène en solution diluée. Nos résultats ont été comparés à ceux des calculs d'anisotropie optique moléculaire.

PRINCIPALES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HEXOGENE

Formule brute : $C_3H_6N_6O_6$

Formule developpée :



Poids moléculaire : 222,126 g

Nomenclature :

Hexogène

RDX

Cyclonite
explosif T_4
Hexahydro 1-3-5 trinitro-s-triazine

1-3-5 trinitro 1-3-5 triazacyclohexane
hexahydro 1-3-5 trinitro 1-3-5 triazocine
Cyclométhylènetrinitramine

Solvants usuels :

- Solvants électrophiles à forte constante diélectrique
  - cyclohexanone, cyclopentanone
  - diméthylformamide
  - acétonitrile
  - diméthylsulfoxyde
  - acétone
  - γ butirolactone
  - tetrahydrofurane
- Peu soluble dans les alcools, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone
- Légèrement soluble dans le dioxanne et la pyridine

Solubilités :

DESVERGNES (1932)
URBANSKI et KWIATKOWSKI (1933)
Manuel technique ...
RAPPORT CEA (1970) (Rouillon, Richoux et Darnez).

Polymorphisme

Forme (1) — Stable :
cristaux orthorhombiques
aiguilles (acide nitrique)
plaquettes (acide acétique)
gros monocristaux (acétone, nitrométhane)

CONNICK-MAY (1969)
Mc CRONE (1950)

Forme (2) — Très instable - non isolée :
cristaux dendritiques observés seulement sous microscope par refroidissement rapide d'une solution sursaturée d'Hexogène dans le T.N.T ou le Thymol vers 150 C

Mc CRONE (1961)

Toutes les données ci-dessous sont donc relatives à la forme 1 uniquement

Point de fusion : Sa détermination est délicate car la fusion s'accompagne d'une décomposition.

Mc CRONE (1950)
ORLOFF (1970)

Point de fusion	204-205 C	techniques diverses Vitesses de chauffe non précisées
Point de fusion commençante	201,5 ± 1,5	calorimétrie différentielle sous pression réduite. Vitesse de chauffe 2 C/mn

RAPPORT CEA (1970)
(Darnez, Filhol)

Données cristallographiques

maille : orthorhombique

groupe d'espace : P b c a - 8 molécules par maille

Mc CRONE (1950)
HARRIS *et al.* (1959)
" " "

paramètres cristallins à 25 C

Å	HARRIS *et al* (1959)	Mc CRONE (1950)	Ce travail §I-4-4
a	13,22	13,19	13,18
b	11,61	11,60	11,61
c	10,72	10,72	10,72

Clivage	(001) et moins facilement (100) (010)	CONNICK.MAY (1969)
Compacité	0,67	
Structure cristalline		HARRIS *et al.*(1959) Ce travail §I-3-1
Densité à 25 C	picnomètre 1,82 Rayons X 1,81	Mc CRONE (1950)

Propriétés optiques

réfraction 20 C — Mc CRONE (1950)

λ (Å)	n_a	n_b	n_c	angles des axes optiques	
6680	1,5957	1,5906	1,5725	95°15'	55°21'
5893	1,6015	1,5966	1,5775	91°36'	53°22'
5350	1,6079	1,6031	1,5827	87°33'	51° 8'
5020	1,6130	1,6084	1,5874	83°53'	49° 7'
4860	1,6157	1,6113	1,5895	82° 1'	48° 4'
4710	1,6187	1,6145	1,5923	79°42'	46°47'
4470	1,6245	1,6205	1,5970	75°34'	44°26'

Plan axial optique	0 1 0	Mc CRONE (1950)
bissectrice "aigue"	c	"
signe de double réfraction	négatif	"
$\sqrt[3]{n_a n_b n_c}$	1,592	"
Refraction moléculaire (5893 Å 25 C)	R expérimentale = 41,4 cm^3 $mole^{-1}$ R calculée = 43,7 cm^3 $mole^{-1}$	"
anisotropie optique moléculaire	$\gamma^2 = 35 \pm 1,5$ $Å^6$	ROUILLON (1968)

Propriétés magnétiques — RAPPORT CEA (1970) (Pacault, Dupar, Filhol)

Susceptibilité magnétique cristalline

$$\bar{\chi}_m = -0,38\ 10^{-6}$$
$$\chi_a - \chi_b = 0,012\ 10^{-6} \pm 0,001\ 10^{-6}$$
$$\chi_b - \chi_c = 0,013\ 10^{-6} \pm 0,001\ 10^{-6}$$
$$\chi_c - \chi_c = 0,025\ 10^{-6} \pm 0,002\ 10^{-6}$$

uem cgs

Propriétés thermodynamiques

Chaleur spécifique à 20 C	$C_p = 0{,}30$ cal.g^{-1} deg^{-1}	URBANSKI (1967)
Chaleur de combustion complète	$Q_c = -2285$ cal.g^{-1}	" "
Chaleur de combustion sous pression normale	$Q = 2307{,}2$ cal.g^{-1}	" "
enthalpie de formation	$\Delta H = 24{,}17$ Kcal.mole^{-1}	" "
enthalpie de fusion	$\Delta H_g = 6{,}0 \pm 0{,}3$ Kcal.mole^{-1} vraisemblablement trop faible de 20% à cause du recouvrement de l'endotherme de fusion par l'exotherme de décomposition	RAPPORT C.E.A. (Darnez)

Dilatation thermique

de -158 C à + 175 C	$\alpha_a = 17{,}4 \ 10^{-6}$ $\alpha_b = 58{,}9 \ 10^{-6} \pm 0{,}2 \ 10^{-6}$ (deg.$^{-1}$) $\alpha_c = 54{,}3 \ 10^{-6}$ $\alpha_{vol} = 13{,}1 \ 10^{-5}$	Ce travail §I-4-4 FILHOL *et al.* (1970)

Moment dipolaire

dans le dioxanne	$\mu = 5{,}78$ D	GEORGES ET WRIGHT (1958)
dans les solvants polaires	$\mu = 7$ D	WEISBECKER ET ROUQUIE (1970)

Spectroscopie

Ultra-violet	solide solution		LEVERD (1971) ORLOFF *et al* (1970) STALS (1969)
Infra-rouge	solide solution	avec attribution des bandes	REY LAFON *et al.* (1970)
Raman	solide solution	avec attribution des bandes	
Résonance magnétique nucléaire	solution		PAVIOT-DUFFOURC (1970) LAMBERTON *et al.* (1968)

PREMIERE PARTIE

ETAT SOLIDE

I - ETAT - SOLIDE

I-1 COMPARAISON DES PARAMETRES MOLECULAIRES DES NITRAMINES DE STRUCTURE CONNUE

I-1-1 Hexogène

La structure cristalline de l'hexogène a été déterminée par diffraction des rayons X par HARRIS (1959) et publiée incomplétement affinée avec un coefficient de reliabilité R = 0,126, que nous devons amené à R = 0,077 (cf § I-3-1).

La maille est orthorhombique. Elle contient huit molécules, le groupe d'espace est Pbca et les atomes sont tous en position générale. La molécule ne possède donc aucun élément de symétrie, cependant les longueurs de liaisons et les angles de valence (Figure 1) sont tels que le plan contenant le groupement méthylène C_2 et la liaison N_1-N_{11}, est pratiquement un plan de symétrie.

Le cycle a une conformation de type "chaise" (figure 5a). C'est en effet la forme la plus couramment observée pour les hétérocycles azotés (ARONEY - 1958, LEHN - 1967).

Deux des trois groupements nitramines sont en position axiale, le troisième est équatorial.

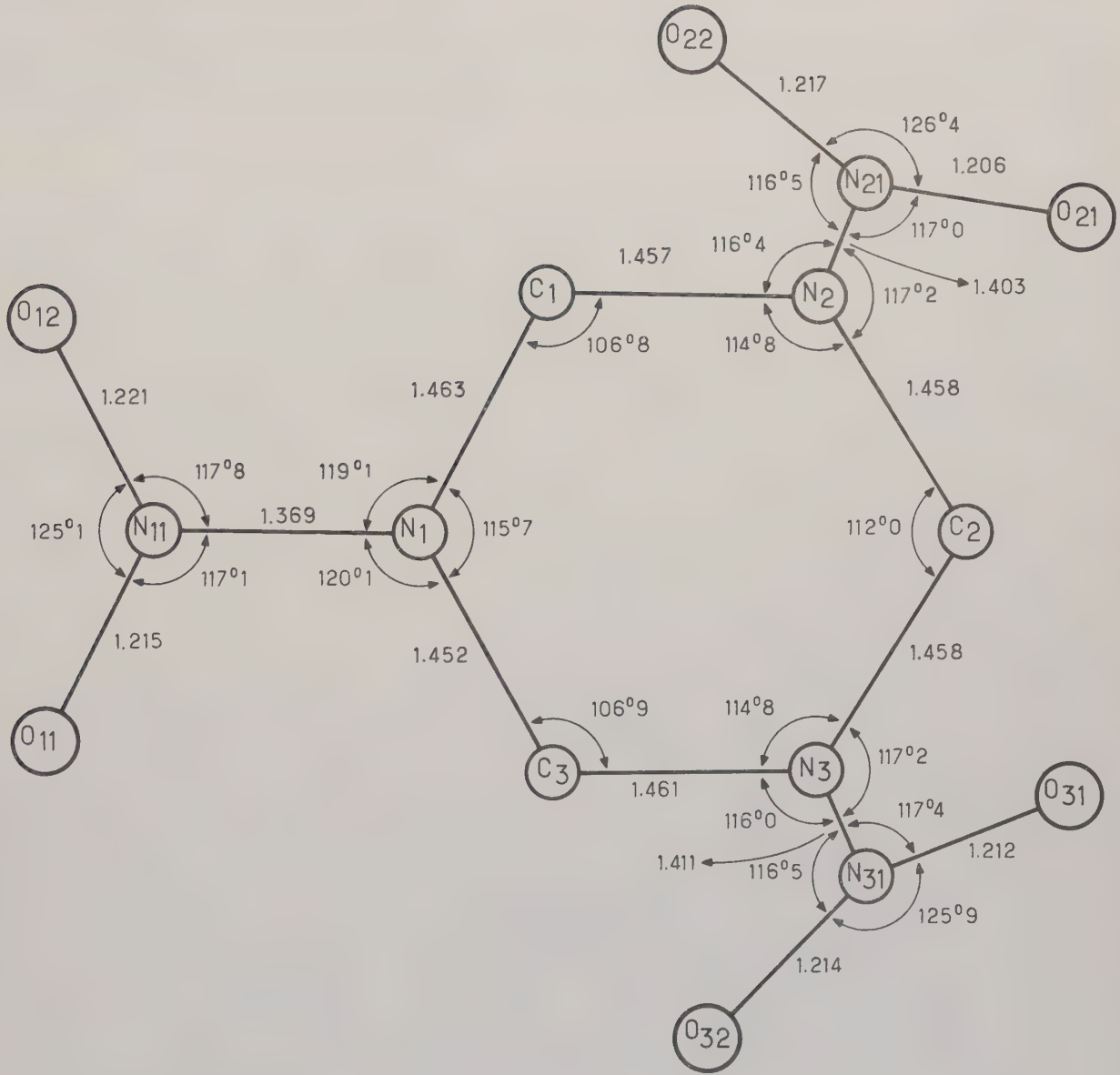


FIGURE 1 : HEXOGENE - Longueurs de liaison (Å)
- angles de valence (degré)

Les plans de ces trois groupements sont pratiquement parallèles à la direction joignant les deux carbones en α (R et R' de la Figure 2) de l'azote cyclique N_A correspondant. Nous verrons au paragraphe I-1-4 que l'on retrouve une disposition semblable dans les autres molécules que nous avons étudiées ici. Dans ces conditions l'angle dièdre δ (Figure 2) peut donc suffire, en première approximation, à définir la géométrie du groupement nitramine.

Ceci suggère l'existence d'un empêchement à la rotation des groupements NO_2 autour des liaisons N_A-N_B, dû à un certain caractère de double liaison N-N et à la proximité des hydrogènes des groupements méthylènes voisins.

En effet :

- la simple et la double liaison N-N sont généralement prises égales à 1,46 Å et 1,25 Å respectivement et, pour l'azote cyclique N_A, les états d'hybridation sp^3 et sp^2 correspondraient à des angles $\delta = 54°7$ et $\delta = 0°$. Or, pour l'hexogène, les valeurs observées (Tableau I) sont comprises entre celles que nous venons d'indiquer avec, cependant, un caractère de double liaison N-N plus marqué pour le groupement nitramine "équatorial" que pour les groupements "axiaux".

Nous mettrons donc désormais les termes "axial" et "équatorial" entre guillemets puisqu'ils ne s'appliquent, en toute rigueur, qu'à l'hybridation sp^3 pure.

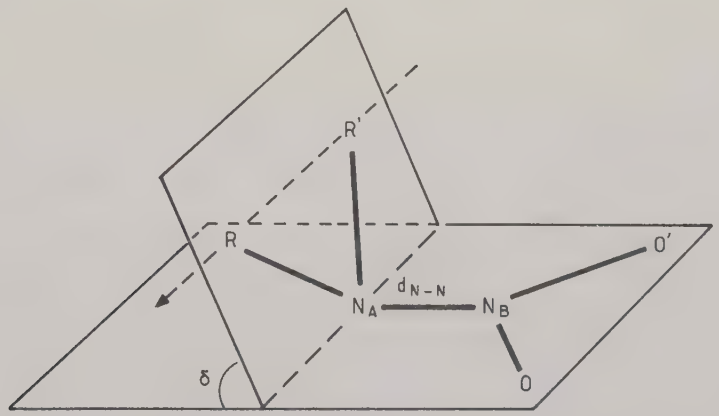


FIGURE 2 : Paramètres géométriques caractéristiques du groupement nitramine

Groupement nitramine	Type	N-N(Å)	δ(degré)
N_1-N_{11} (O_{11}, O_{12})	"équatorial"	1,369	21°5
N_2-N_{21} (O_{21}, O_{22})	"axial"	1,411	32°4
N_3-N_{31} (O_{31}, O_{32})	"axial"	1,403	33°

Tableau 1

- Les distances interatomiques O...H les plus courtes sont voisines de 2,2 Å pour les groupements nitramines "axiaux" et de 2,4 Å pour le groupement "équatorial". Ces valeurs sont inférieures aux 2,5 Å correspondant à la somme des rayons de Van der Waals de ces atomes. Il y a donc bien un empêchement à la rotation des groupements NO_2 du fait des contacts oxygène (NO_2) - hydrogène (CH_2), contacts favorisés par le caractère acide de ces derniers.

Si la forme "chaise" du cycle était prévisible, par contre la disposition des groupements nitramines est assez inattendue. En fait si l'on admet que les angles δ peuvent varier dans l'intervalle (-54°7, 54°7) une infinité de conformations sont théoriquement possibles. La simple combinaison des positions axiales et équatoriales pures permet déjà de dénombrer quatre géométries différentes.

Dans ces conditions, il est intéressant de rechercher s'il existe effectivement d'autres conformations que celle observée dans le cristal à température ordinaire.

Une telle étude montre :

- qu'on ne décèle aucun changement de phase par analyse thermique différentielle (entre -180 C et la température de fusion) ou par diffraction des rayons X (spectres de poudre de -170 C à +198 C).

- Par contre Mc CRONE (1950) pense avoir mis en évidence une nouvelle espèce cristalline très instable en observant au microscope la formation de cristaux au sein d'une solution saturée d'hexogène, à 150 C environ, dans des solvants lourds tels que le thymol ou le trinitrobenzène.
  Ces crixtaux ne peuvent malheureusement être conservés assez longtemps pour une étude cristallographique.

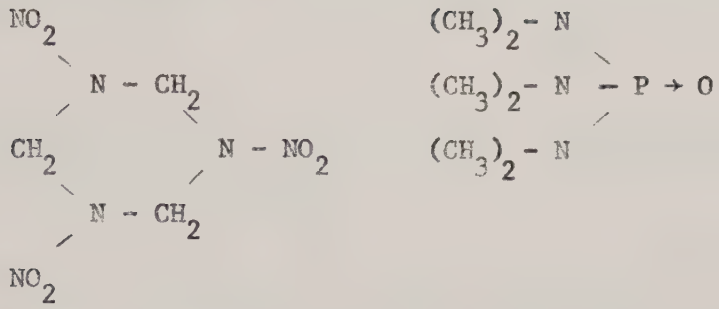
- Si l'on se tourne vers les <u>complexes organiques</u> on constate que deux seulement ont été mis en évidence à ce jour.

Complexe 1-1 Hexogène - hexaméthylphosphorotriamide (HMPT)

Complexe 1-1 Hexogène - tétraméthylènesulfone (sulfolane)

Il peuvent être aisément cristallisés, cependant seule la structure cristalline du second a pu être déterminée par diffraction des rayons X et elle montre effectivement une nouvelle conformation pour la molécule d'hexogène.

I-1-2 Complexe hexogène-HMPT



Le complexe 1/1 préparé pour la première fois par SELIG (1964) cristallise très facilement, par refroidissement d'une solution saturée d'hexogène dans l'HMPT, sous forme d'aiguilles aplaties, de fines lamelles de tailles très variables ou même de gros monocristaux de 5 à 10 mm de côté, suivant les conditions opératoires.

On observe un clivage très facile perpendiculairement aux trois axes cristallographiques.

Il est très sensible à l'humidité et la décomplexation intervient rapidement à l'air libre ou entre 70 et 110 C. Les cristaux ne peuvent donc être conservés aisément hors du bain de cristallisation.

Pour tous les cristaux que nous avons obtenu, les taches des clichés de diffraction des rayons X contenant les réflexions hkℓ avec h = 2n+1 sont encadrées de deux ou plusieurs satellites faibles (figure 3), et ceci dans une direction bien déterminée, celle de la rangée réciproque [[0k0]].

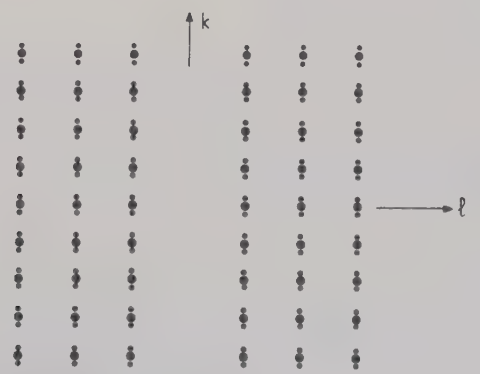


FIGURE 3 : Plans réciproques contenant les noeuds hkℓ tels que h = 2n+1

Il s'agit vraisemblablement d'une "surstructure" plus ou moins désordonnée qui pourrait être due à un petit nombre de molécules d'hexogène, de solvant ou de complexe ayant une conformation ou une disposition anormale dans une demi-maille par rapport aux demi-mailles voisines.

Dans cette hypothèse, si l'on ne tient pas compte des taches satellites, on détermine alors une maille qui serait sans doute celle du cristal en l'absence de cette "surstructure".

Cette maille est orthorhombique avec pour dimensions :

$a = 20,3$ Å
$b = 12,4$ Å
$c = 7,8$ Å

La densité picnométrique de ce composé a été mesurée sur des monocristaux limpides de 2 mm de côté environ et débarrassés autant que possible du solvant non-complexé grâce à une évaporation sous-vide prolongée Le cristal se décomplexe sous l'action de l'eau et des solvants habituels. Nous avons donc utilisé le nujol comme liquide d'immersion. On trouve :

$$d_{\text{picnométrique}} = 1,34$$

Le nombre Z de molécules par maille est donné par la relation :

$$Z = \frac{d.v.N}{M}$$

d	densité
M	masse moléculaire
v	volume de la maille cristalline
N	nombre d'Avogadro

En reportant dans cette expression les valeurs précédentes, on trouve :

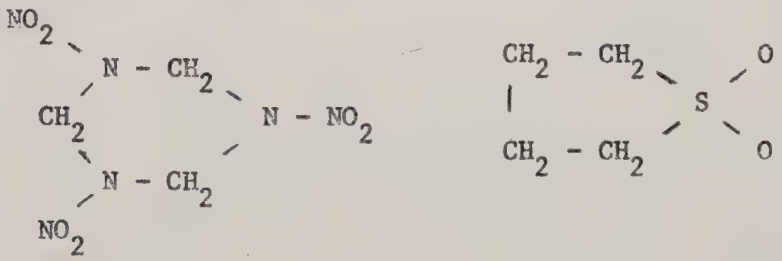
$Z = 3,93$, c'est à dire qu'il y a 4 molécules de complexe dans la maille.

On calcule alors :

$$d_{\text{cristallographique}} = 1,36$$

Nous n'avons pu entreprendre la détermination de la structure cristalline de ce composé, faute d'avoir obtenu un cristal dont les diagrammes soient exempts de taches satellites.

I-1-3 Complexe hexogène-sulfolane



MICHAUD *et al.* (1968) ont isolé le complexe 1/1 hexogène-sulfolane dont la structure cristalline a été déterminée par RERAT *et al.* (1968) par diffraction des rayons X et publiée avec un coefficient de reliabilité de 0,17.

Les cristaux appartiennent au système triclinique et ont pour paramètres :

$a = 10,227 \pm 0,006$ Å
$b = 11,269 \pm 0,006$ Å
$c = 6,234 \pm 0,004$ Å
$\alpha = 100°5 \pm 0,1$
$\beta = 85°5 \pm 0,1$
$\gamma = 79°4 \pm 0,1$

Groupe spatial : $P\bar{1}$
$Z = 2$

Les longueurs de liaison et les angles de valence sont indiqués sur la figure 4.

RERAT *et al.* (1968) définissent la conformation de la molécule dans le cristal de complexe comme étant de type "chaise" avec deux groupements nitramines "équatoriaux" et un "axial".

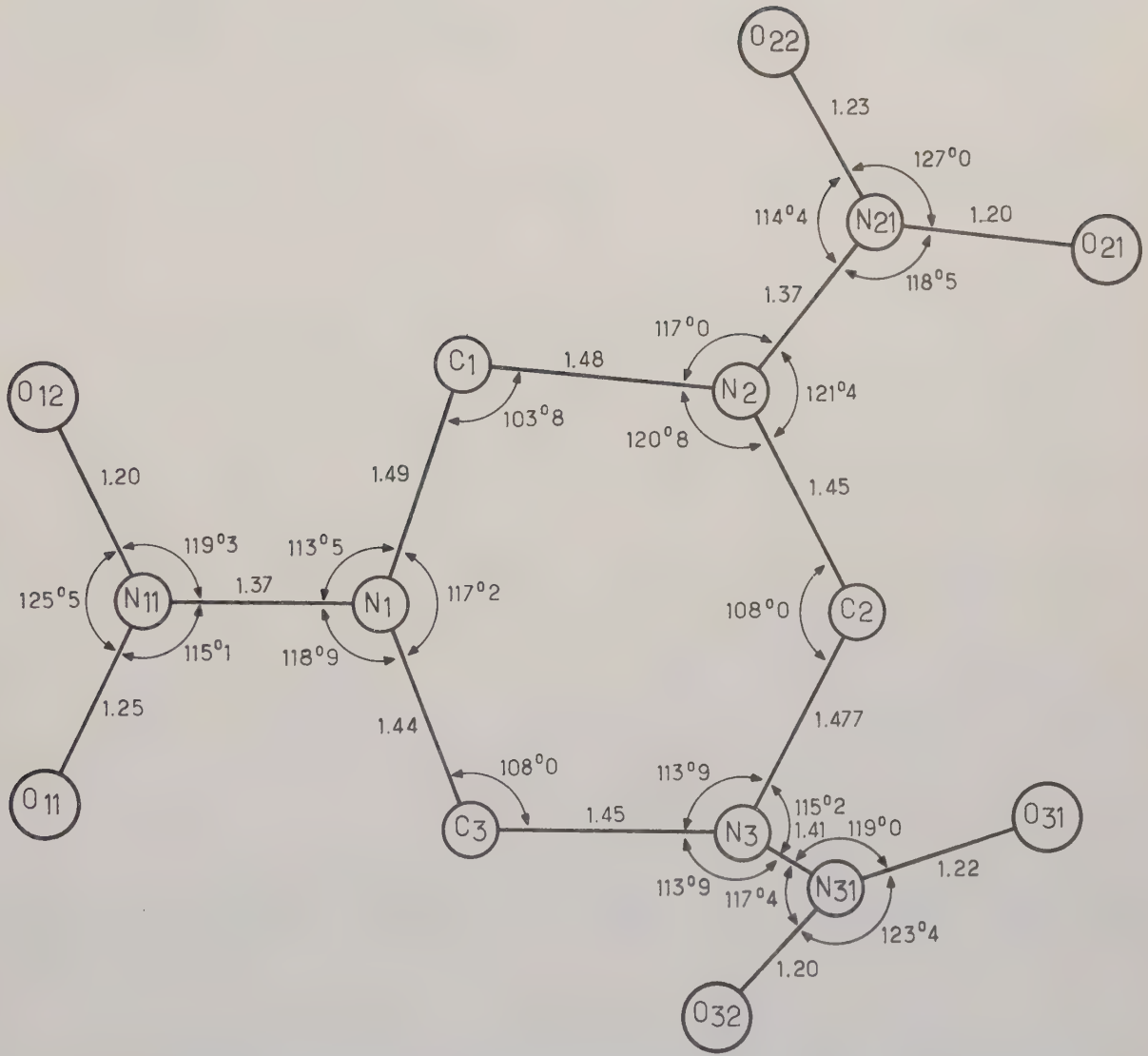


FIGURE 4 : COMPLEXE HEXOGENE-SULFOLANE

- Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (degré) pour la molécule d'hexogène.

En réalité, si, à partir des coordonnées atomiques publiées par ces auteurs, on représente cette molécule, on constate que l'un des groupements nitramines dit "équatorial" est pratiquement dans le plan défini par l'azote cyclique N_A et les deux carbones en α (Figure 5b), c'est-à-dire que l'angle δ est faible (Tableau 2).

Cet atome d'azote est donc dans l'état d'hybridation sp^2 et dans ces conditions il n'est plus possible de parler de positions axiales ou équatoriales.

Groupement Nitramine	type	N - N (Å)	δ (degré)
$N_1 - N_{11}(O)(O)$	"équatorial"	1,41	40°
$N_2 - N_{21}(O)(O)$	"axial"	1,37	33°
$N_3 - N_{31}(O)(O)$	-	1,37	7°

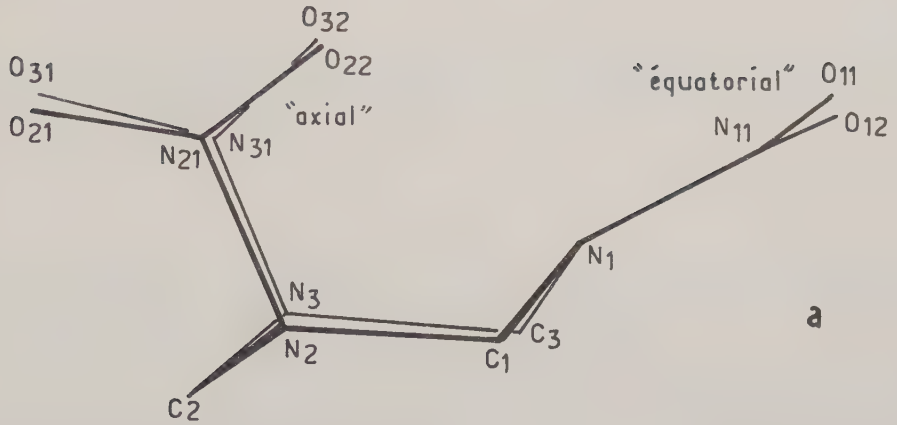
Tableau 2

Nous retrouvons ici, pour les mêmes raisons que dans le cas du cristal d'hexogène pur (I-1-1), l'empêchement à la rotation des groupements NO_2 autour des liaisons $N_A - N_B$.

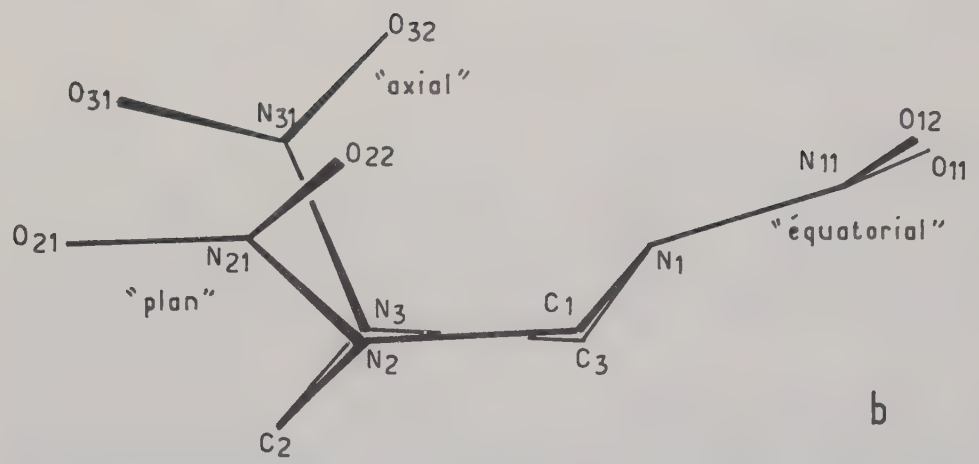
Cette nouvelle conformation de la molécule d'hexogène et celle étudiée au paragraphe I-1-1 , se différencient donc essentiellement par le "basculement" (Fig.5) d'un groupement nitramine presque axial jusqu'à la position donnant à l'azote cyclique la configuration sp^2 et cela sans rotation du groupement NO_2 autour de la liaison $N_A - N_B$. Comme on pouvait s'y attendre, le cycle reste "chaise".

I-1-4 Comparaison des groupements nitramines

Nous avons rassemblé dans le tableau 3 les principales caractéristiques des groupements nitramines de neuf molécules dont les structures cristallines ou moléculaires ont été déterminées soit par diffraction des rayons X



HEXOGENE



HEXOGENE - SULFOLANE

FIGURE 5 : Conformations de l'hexogène à l'état solide et à l'état complexé

des neutrons et des électrons ou encore à partir des spectres microonde. On remarquera cependant que certains de ces travaux sont anciens et que les valeurs correspondantes doivent être considérées avec prudence.

Nous avons remesuré la structure de l'octogène β (voir Annexe I page 104) précédemment déterminée par EILAND et PEPINSKY (1955) et affinée plus complètement par CADY *et al.* (1963).

On constate que :

- l'angle O-N-O est supérieur à 120° et a pour valeur moyenne 126° . STALS (1970) pense que ceci est dû à l'existence d'une interaction entre atomes non liés, de type σn : N_Aσ...On.

- le plan des groupements NO_2 ne tourne jamais de plus de 10 degrés autour de la liaison N_A-N_B (Figure 6), ce qui justifie à posteriori le choix de l'angle δ (cf § I-1-1) pour définir la géométrie du groupement nitramine.

- l'angle δ est toujours très inférieur à 54°7 sauf pour la nitramine qui n'est pas une amine secondaire mais une amine primaire. Les plus fortes valeurs sont observées pour les groupements nitramines "axiaux" de la molécule d'hexogène dans les deux conformations étudiées.

  Ceci est à rapprocher des valeurs élevées que plusieurs auteurs indiquent pour la barrière d'énergie de rotation du groupement NO_2 autour de la liaison N-N. KINTZINGER *et al.* (1969) l'évaluent à plus de 9 kcal.mole^{-1} pour les nitramines en solution. ORLOFF *et al.* calculent une valeur de 10 kcal.mol^{-1} pour la molécule d'hexogène à l'état libre et REY-LAFON *et al.* (1971) déduisent des données de spectroscopie infrarouge et RAMAN pour ce composé à l'état solide, une valeur de 30 kcal.mole^{-1}.

- la longueur de la liaison N_A - N_B est fonction de l'angle δ comme le montre la courbe d_{NN} = f (δ) (figure 7) et varie seulement de 1,32 Å à 1,43 Å lorsque l'azote N_A passe de l'état d'hybridation sp^2 à sp^3.

  La dispersion des valeurs autour de la courbe n'est pas étonnante ; en effet, les molécules considérées ne sont pas homologues, l'angle δ ne définit la géométrie du groupement nitramine qu'en première approximation et enfin, certaines structures ont été déterminées avec une faible précision.

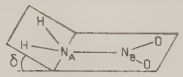
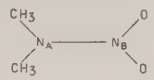
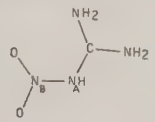
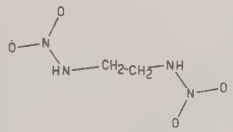
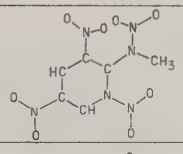
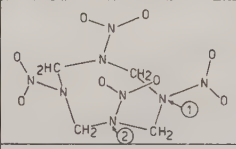
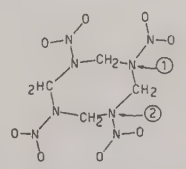
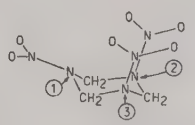
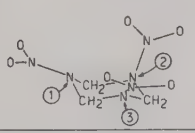
Molécule	Conformation	R	δ (degré)	N-N (Å)	N-O (Å)	O-N-O (degré)	année de publication	Auteurs
NITRAMINE Spectre micro onde état gazeux			51,28	1,427 (2)	1,206	130,1 (0,3)	1963	TYLER
Rayons X		16,5	?	1,40	1,18		1957	BEEVERS et al.
DIMETHYLNITRAMINE Diffraction des électrons			plan	1,30	1,30	123°	1950	BASTIANSEN
Rayons X	idem	?	plan	1,33	1,25	124°	1948	COX et COSTAIN
NITROGUANIDINE Rayons X		?	2,7	1,35 (3)	1,22 (3) 1,23 (3)	121°	1956	BRYDEN et al.
ETHYLENE DINITRAMINE Rayons X		?	4,3	1,33	1,21	125°	1948	LLWELLYN et WHITMORE
TETRYL Rayons X		0,06	12,7	1,348 (4)	1,23	125,7	1967	CADY
OCTOGENE α Rayons X		0,035	(1) 4,7 (2) 12,2	1,354 (12) 1,367 (10)	1,235 (10) 1,225 (10) 1,238 (13) 1,215 (13)	124,9 (1,7) 124,9 (1,7)	1963	CADY et al.
OCTOGENE β Rayons X		0,043	(1) 21,6 (2) 10,7	1,371 (2) 1,367 (2)	1,229 (2) 1,231 (2) 1,224 (2) 1,229 (2)	125,6 (0,3) 126,5 (0,3)	x	voir annexe I
Neutrons		0,059	(1) 23,1 (2) 10,1	1,373 (5) 1,354 (5)	1,233 (8) 1,222 (8) 1,210 (8) 1,204 (8)	125,9 (6) 126,7 (5)	1970	CHOI et BOUTIN
HEXOGENE Rayons X		0,077	(1) 21,5 (2) 32,4 (3) 33,0	1,369 1,411 1,403	1,221 1,215 1,217 1,206 1,212 1,214	125,2 126,3 125,8		Paragr.I-3-1 Tableau 4
HEXOGENE-SULFOLANE		0,17	(1) 40 (2) 33 (3) 7	1,41 1,37 1,37	1,25 1,20 1,23 1,20 1,22 1,20	125,5 127,0 123,4	1968	RERAT et al.

TABLEAU n° 3

Caractéristiques principales des groupements nitramines

Les écarts-types sont placés entre parenthèses

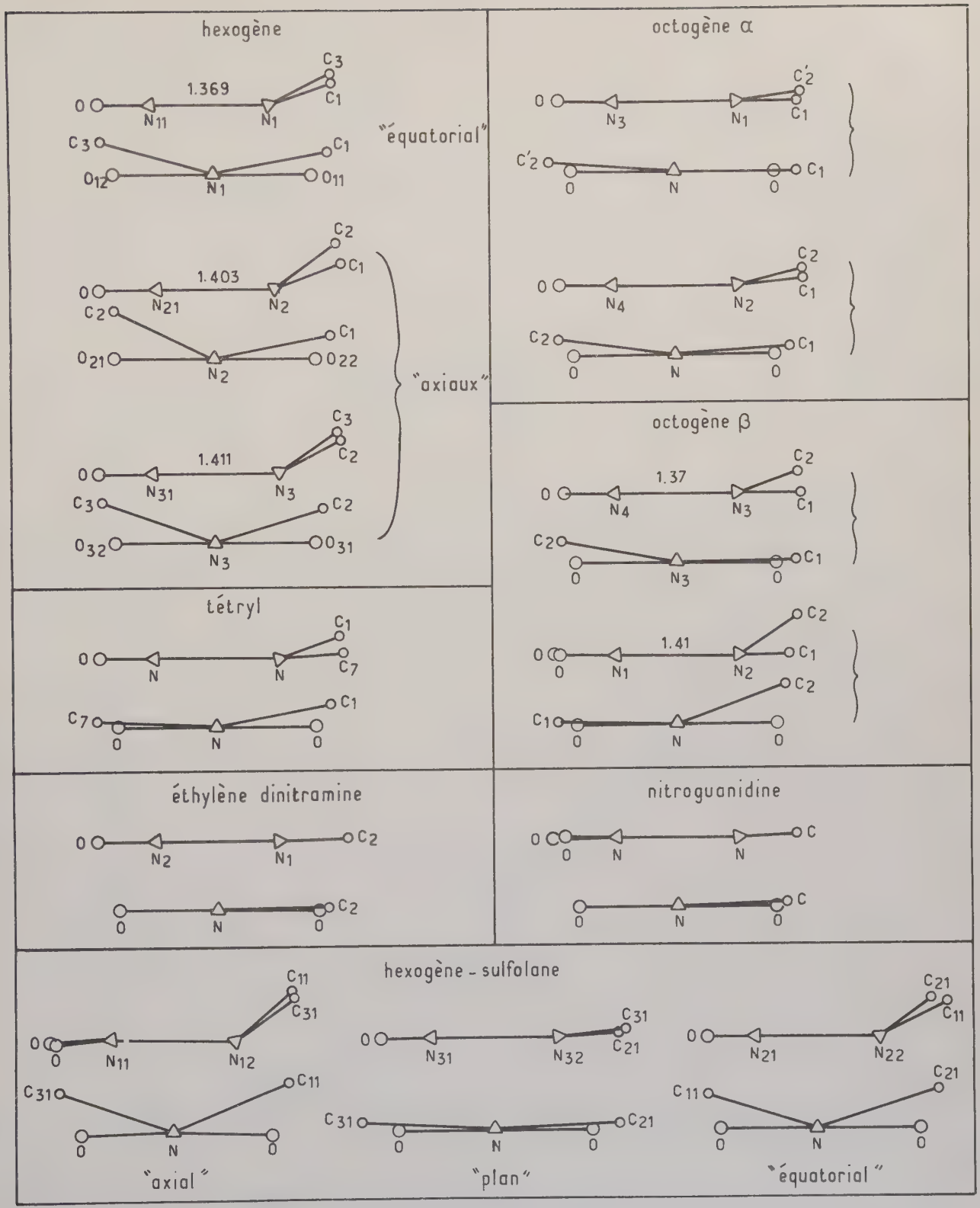


FIGURE 6 : Comparaison des groupements nitramines de plusieurs molécules

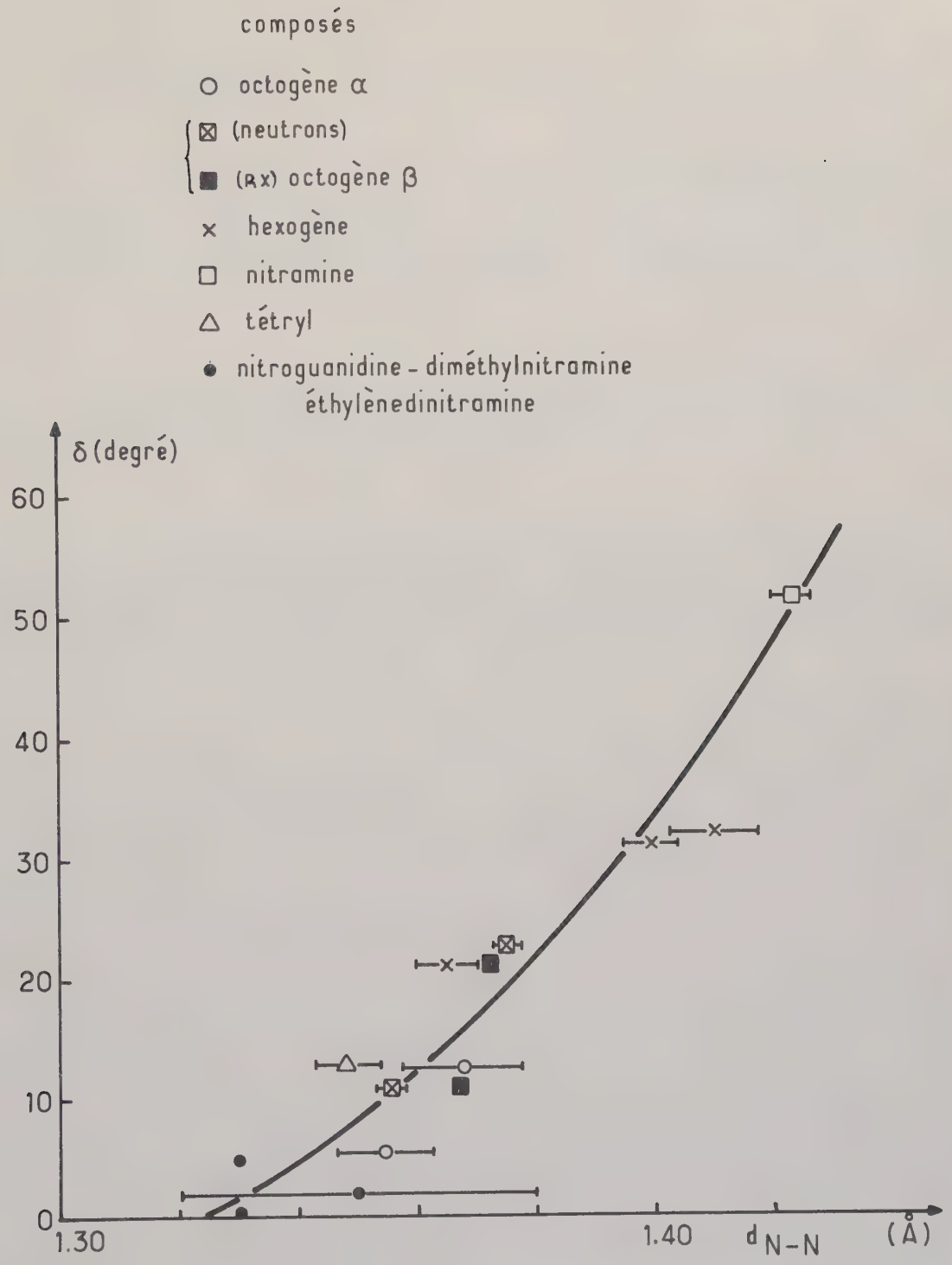


FIGURE 7 : Courbe empirique reliant les paramètres géométriques caractéristiques du groupement nitramine.

I-1-5 Conclusion

Cette comparaison des structures des groupements nitramines dans différentes molécules montre que l'état normal d'hybridation de l'azote N_A qui porte les substituants alkyl, est sp^2. En fait, les forces de cohésion exercent des contraintes sur la molécule et la déforment. Cela se traduit, pour ces groupements principalement par une augmentation de l'angle δ.

De toutes les nitramines secondaires et tertiaires considérées, c'est la molécule d'hexogène qui présente les angles δ les plus élevés. Ceci laisse donc supposer l'existence d'interactions moléculaires fortes et nous conduit à étudier l'empilement cristallin.

On remarque que les valeurs les moins satisfaisantes sont celles relatives à la molécule d'hexogène dans le complexe avec le sulfolane. En effet la longueur publiée pour la liaison $N_A - N_B$ du groupement nitramine d'angle δ faible est 1,374 Å alors que nous attendions une valeur beaucoup plus faible de l'ordre de 1,34 Å.

I-2 COHESION CRISTALLINE

I-2-1 INTRODUCTION

Dans le cristal d'hexogène, les molécules sont fortement imbriquées et aucune direction privilégiée n'apparaît de façon évidente.

STALS (1969) a donné une interprétation générale de l'empilement cristallin des nitramines à l'aide de calculs théoriques de distribution de charges effectués par la méthode VESCF (BJ)-MO et de comparaisons de distances intermoléculaires.
Il s'agit d'une étude qualitative limitée aux seules liaisons hydrogène et interactions électrostatiques directes. En effet, ces interactions sont prépondérantes pour les nitramines et, actuellement, on ne sait pas traiter globalement de façon théorique, les forces électrostatiques et "magnétorelativistes" d'un ensemble de molécules complexes.

La description de l'arrangement de la structure cristalline de l'hexogène que nous proposons ici diffère sensiblement de celle publiée par STALS (1969).

Précisons encore que nous avons utilisé les nouvelles positions atomiques (Tableau 4) pour calculer les distances intermoléculaires. Les rayons de VAN DER WAALS des atomes ont été pris égaux à :

$$N = 1{,}6 \text{ Å}$$
$$O = 1{,}4 \text{ Å}$$
$$C = 1{,}8 \text{ Å}$$

Les distributions de charges ont été calculées par la méthode INDO (chapître II-1-3) et sont très voisines de celles obtenues par STALS pour l'octogène.

I-2-2 INTERACTIONS ENTRE LES GROUPEMENTS $(CH_2)_2N\text{-}NO_2$ DE MOLECULES VOISINES

La molécule d'hexogène étant dissymétrique, les trois groupements nitramines sont différents et nous les désignerons maintenant de la façon suivante :

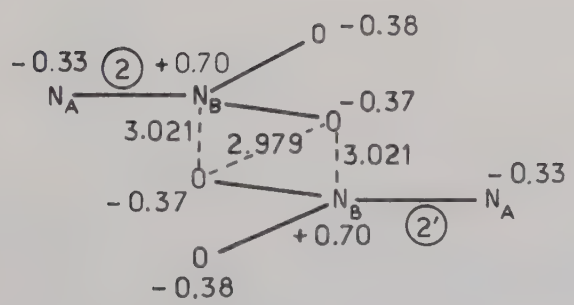
$N_1 - N_{11}(O_{11}, O_{12})$ équatorial (1)

$N_2 - N_{21}(O_{21}, O_{22})$ axial (2)

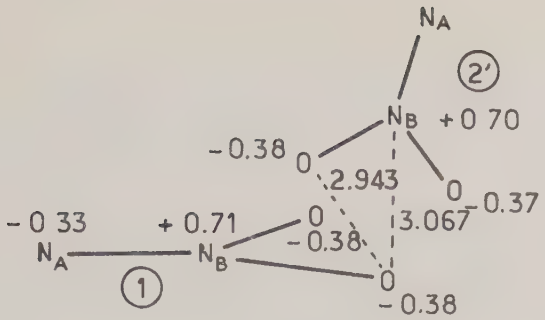
$N_3 - N_{31}(O_{31}, O_{32})$ axial (3)

On n'observe pas d'interactions notables du type équatorial (1) - équatorial (1') - proposées par STALS - et axial (3) - axial (3').

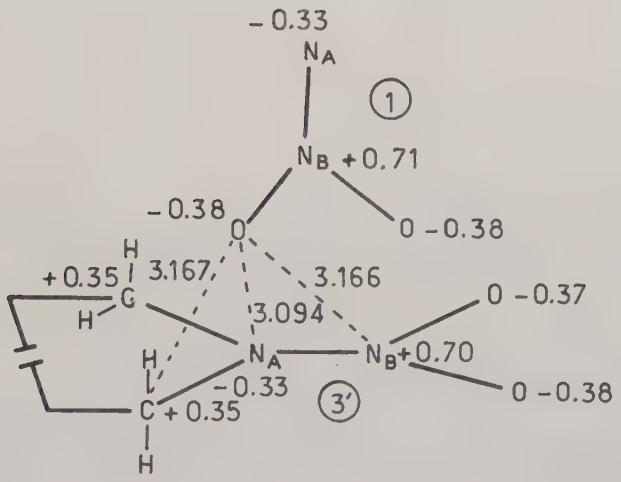
Par contre, on trouve les proximités suivantes (en Å) :



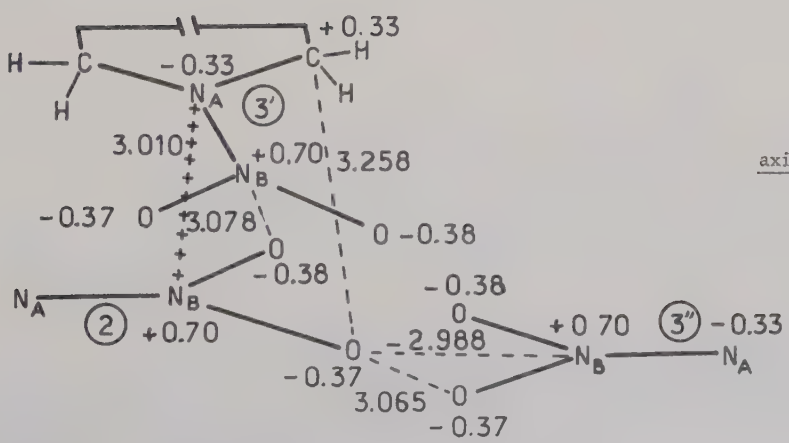
axial (2) - axial (2')



équatorial (1) - axial (2')



équatorial (1) - axial (3')



axial (2) - axial (3')

STALS estime que l'importance des interactions coulombiennes par rapport aux liaisons hydrogène $CH_2...O'$ explique l'asymétrie des groupements nitramines et le fait que deux d'entre eux occupent les positions axiales apparemment défavorables.

En effet, on note bien quelques proximités $CH_2...O'$ mais les angles C-H-O sont inférieurs à 120°. Dans ces conditions, si l'on peut encore parler de liaisons hydrogène, elles sont sans doute relativement faibles malgré le caractère légèrement acide des protons.
En revanche, on observe un appariement de charges opposées relativement proches et peu de fortes répulsions entre charges de même signe.

Ces répulsions entre groupements nitramines axiaux d'une même molécule sont alors compensées par l'action conjuguée d'interactions intermoléculaires de type :

axial (2) - axial (3')

axial (2) - axial (2')

pour lesquelles on note des attractions fortes N_B - O' et C - O' ainsi qu'une proximité N_A - N'_B légèrement inférieure au contact de VAN DER WAALS.
Cette dernière proximité est intéressante car (Figure 8), le doublet libre de l'azote N_A est pratiquement dans l'axe de l'orbitale π de l'azote N'_B.

Par contre, l'interaction de type (équatorial (1) - axial (3')), affaiblie par une répulsion N_A-O' notable, il est vrai, vient en opposition à celle de type :

équatorial (1) - axial (2')

Le basculement du groupement nitramine (1) vers la position équatoriale s'explique cependant, car il existe trois forces attractives O-C' supplémentaires, qui agissent toutes dans une direction plus ou moins favorable.

I-2-3 Arrangement de la structure cristalline

Si nous considérons maintenant le cristal d'hexogène dans son ensemble, nous constatons que parallèlement à l'axe cristallin [001] il existe (Figure 9a) un enchaînement de molécules liées par leurs groupements nitramines axiaux.

Un enchaînement [001] est lié à ses voisins immédiats dans la direction [010] par des interactions entre molécules autour d'un centre de symétrie (Figures 9 a et 9 b). Ceci définit donc, parallèlement au plan (100) une couche de molécules liées.

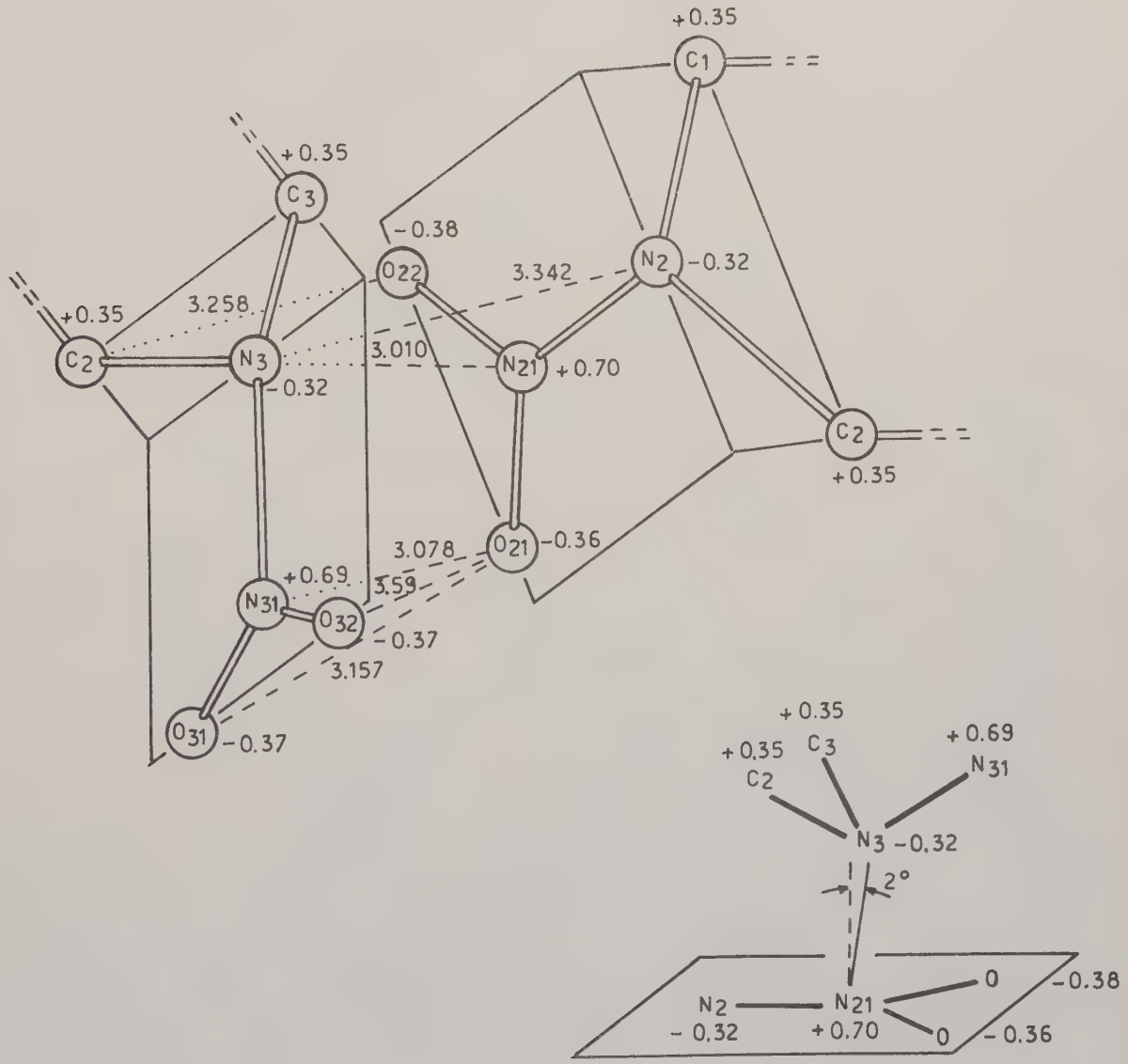


FIGURE 8 : Géométrie du contact $N_{cyclique} \cdots N_{NO_2}$

Les charges portées en regard des atomes sont celles calculées par la méthode INDO pour la molécule d'hexogène "isolée" de même conformation que celle observée à l'état solide.

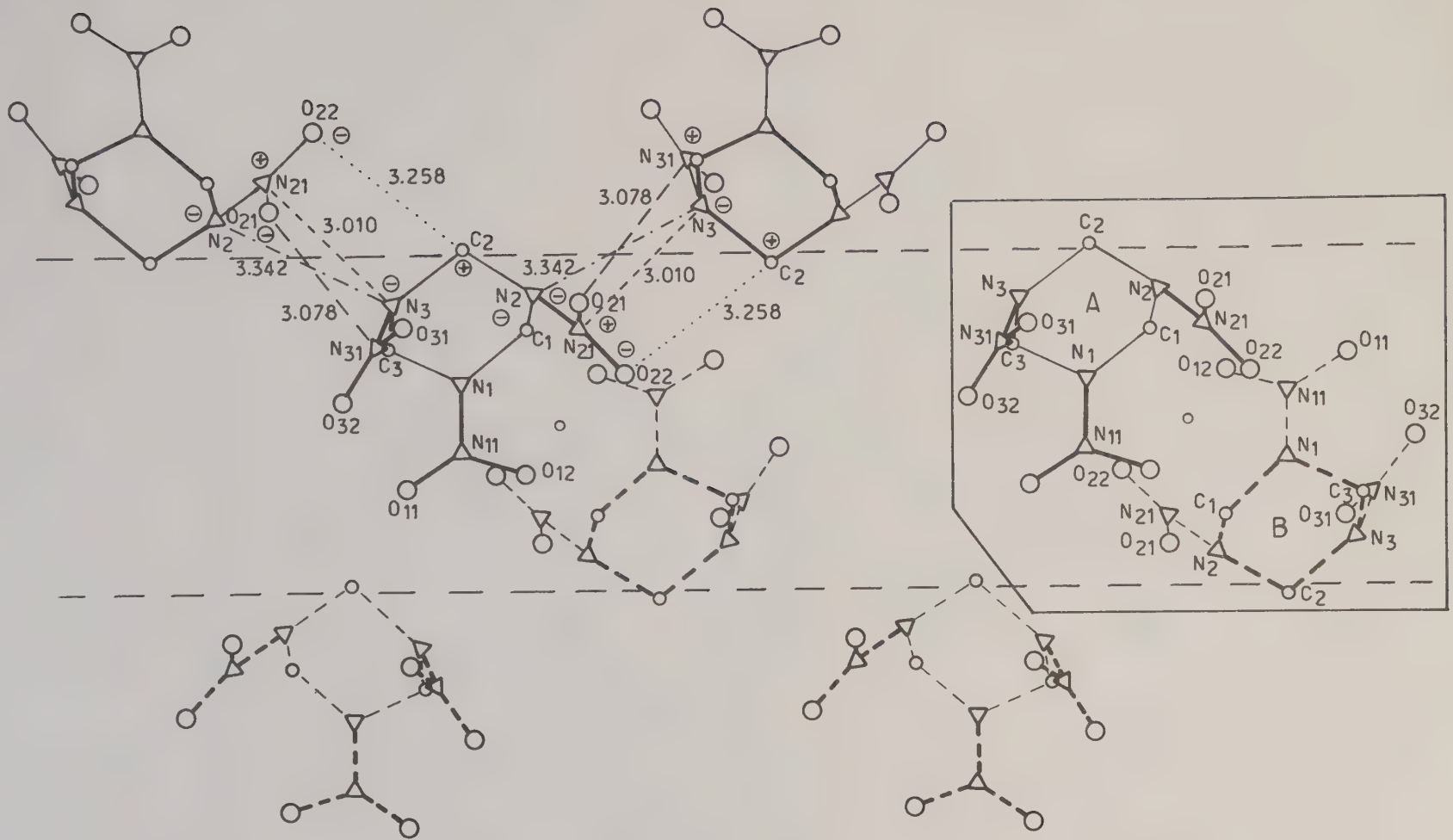


FIGURE 9 a : Enchaînement des molécules dans la direction [001]

Les distances entre les atomes des molécules A et B (encadrées) de deux enchaînements [001] voisins, sont indiquées sur la Figure 9 b.

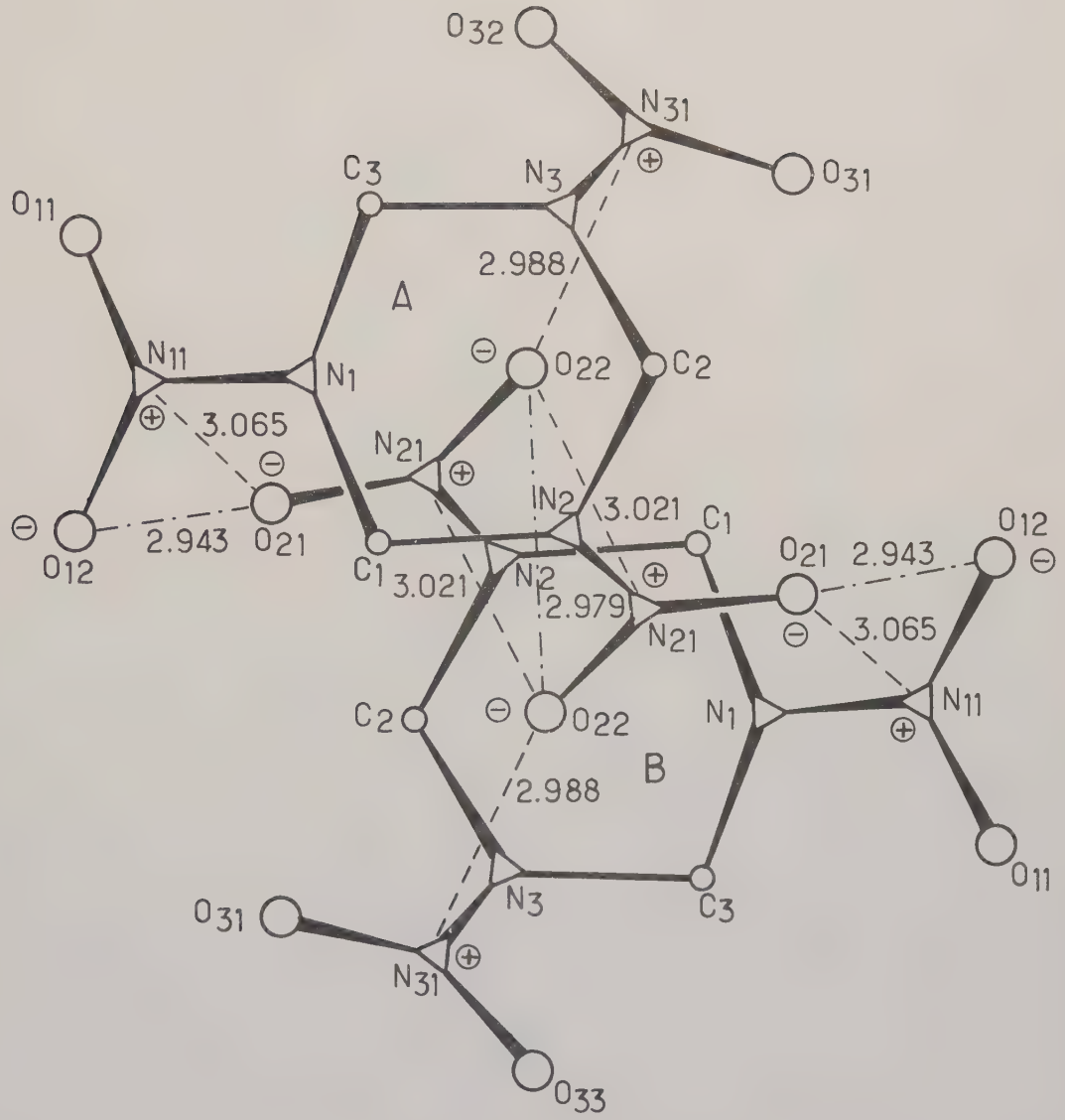


FIGURE 9 b : Projection des molécules A et B sur le plan passant par les azotes N_{11} - N_{21} - N_{31} de l'une d'elles.

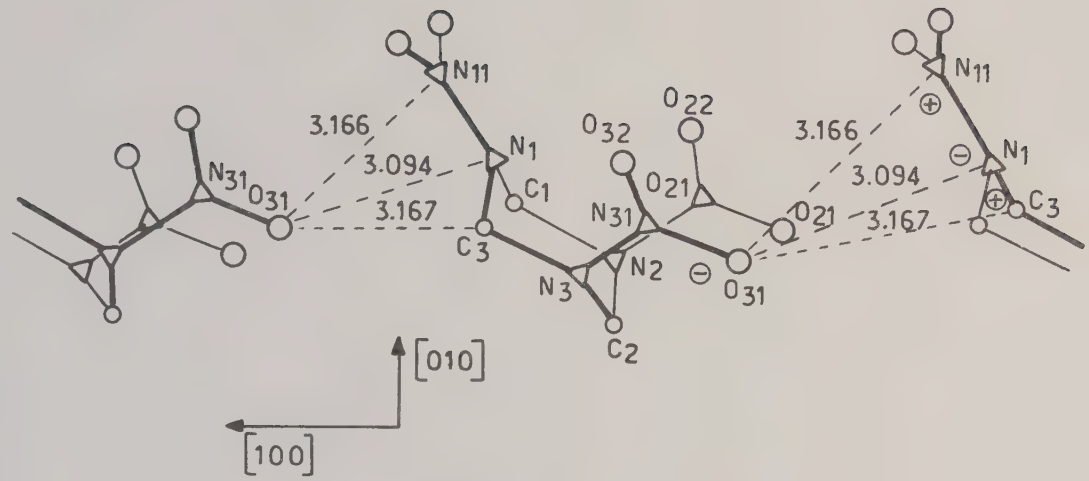


FIGURE 9 c : Enchaînement des molécules dans la direction [100]

Dans la direction a, la cohésion est assurée par les interactions moléculaires représentées à la Figure 9 c ainsi que par des "liaisons hydrogène " entre atomes d'oxygène des groupements nitramines équatoriaux d'une couche (100) et atomes d'hydrogène des molécules de la couche suivante.

I-3 INTERPRETATION DE L'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE DES ATOMES

Le processus classique pour accéder à l'agitation thermique des atomes consiste à faire apparaître en fin d'affinement de la structure, la fonction d'occupation thermique de chaque atome sous la forme d'une gaussienne ellipsoïdale centrée sur le site d'équilibre correspondant.

On est donc en possession des termes "observés", $U^r_{o_{ij}}$, des tenseurs symétriques du second ordre d'agitation thermique, pour chacun des atomes r.

Le déplacement carré moyen d'un atome r dans une direction $\vec{\ell}$ définie par ses cosinus directeurs ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3 est alors donné par :

$$(1) \qquad \bar{U}^2 (\ell_1, \ell_2, \ell_3) = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} U^r_{o_{ij}} \ell_i \ell_j$$

On sait que cette grandeur n'est en fait que le produit de convolution de la fonction d'occupation thermique réelle par la fonction de dissipation des mesures et par la fonction représentative d'un désordre statistique éventuel au sein du cristal (*). Mais ces deux derniers termes peuvent être négligés,

---

(*) Nous ne développerons pas ici le problème de l'influence du schéma de pondération et du mode de calcul, lors de l'affinement de la structure, sur les termes du tenseur U^r_o .

d'une part, si la structure a été établie avec une bonne précision et d'autre part, si le cristal est suffisamment parfait.
On admettra que cela est vrai pour l'hexogène.

I-3-1 AGITATION THERMIQUE DE L'HEXOGENE A TEMPERATURE ORDINAIRE

HARRIS *et al.* (1959) ont déterminé la structure de l'hexogène et ont précisé que l'affinement n'avait pas été mené à son terme. Nous l'avons donc repris à l'aide du programme de AHMED adapté à l'ordinateur IBM 360-44 de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Le coefficient de reliabilité passe de R = 0,126 à R = 0,077.

Les positions des atomes d'hydrogène ont été précisées afin d'obtenir les fonctions d'occupation thermique relatives aux atomes de carbone et non aux groupements CH_2 (Tableau 4), (Figure 10).

L'écart entre nos valeurs et celles calculées par HARRIS *et al.* (1959) pour les longueurs de liaison et les angles de valence est faible et de l'ordre de 0,01 Å et 30' respectivement (Tableau 5).

Le tracé des ellipsoïdes atomiques d'agitation thermique (Fig. 11) correspondant à une probabilité de présence de 50%, a été effectué grâce au programme ORTEP de JOHNSON (1965) que M. GAURIAT nous a aimablement aidé à modifier de manière à effectuer le tracé sur écran de visualisation IBM 22-50 ce qui rend en particulier possible de changer à volonté l'angle de vue sous lequel on examine la molécule.

I-3-2 THEORIE DE L'ANALYSE DES FONCTIONS D'OCCUPATION THERMIQUE

I-3-2-1 Introduction

Les fonctions d'occupation thermique atomiques ne sont susceptibles d'une interprétation immédiate que dans certains cas simples; en effet, pour chaque atome, elles sont égales au produit de convolution dans l'espace réel, des fonctions d'occupation :

- d'agitation propre de l'atome dans la molécule. Les fréquences de vibrations correspondantes (vibrations internes) appartiennent pour la plupart, au domaine du moyen infrarouge.

	x/a	$\sigma_{\times 10^4}$	y/b	$\sigma_{\times 10^4}$	z/c	$\sigma_{\times 10^4}$	β_{11}	$\sigma_{\times 10^4}$	β_{22}	$\sigma_{\times 10^4}$	β_{33}	$\sigma_{\times 10^4}$	β_{23}	$\sigma_{\times 10^4}$	β_{13}	$\sigma_{\times 10^4}$	β_{12}	$\sigma_{\times 10^4}$
N_1	0,1753	3	0,4356	3	0,3331	3	0,0046	2	0,0051	3	0,0060	3	-0,0001	5	-0,0006	5	-0,0035	4
C_1	0,1845	3	0,3579	4	0,4399	4	0,0045	3	0,0060	3	0,0064	4	0,0003	6	-0,0019	5	-0,0018	5
N_2	0,0877	3	0,2991	3	0,4528	3	0,0040	2	0,0042	2	0,0072	3	-0,0003	5	0,0019	5	0,0006	4
C_2	0,0507	3	0,2442	3	0,3394	4	0,0036	2	0,0033	3	0,0079	4	0,0005	6	-0,0005	6	0,0006	4
N_3	0,0539	2	0,3219	3	0,2326	3	0,0028	2	0,0047	3	0,0072	3	-0,0015	5	-0,0017	4	0,0006	4
C_3	0,1503	3	0,3813	4	0,2150	4	0,0039	3	0,0061	3	0,0066	4	-0,0016	6	0,0006	5	-0,0007	5
N_{11}	0,2257	3	0,5385	3	0,3348	4	0,0035	2	0,0054	3	0,0087	4	-0,0013	6	0,0029	5	-0,0005	4
N_{21}	0,0158	3	0,3523	3	0,5300	3	0,0067	3	0,0062	3	0,0061	3	0,0046	6	0,0037	5	0,0056	5
N_{31}	-0,0338	3	0,3873	3	0,2078	4	0,0046	2	0,0062	3	0,0077	3	-0,0036	6	-0,0029	5	0,0037	5
O_{11}	0,2275	3	0,5934	3	0,2383	4	0,0077	3	0,0065	3	0,0103	4	0,0028	6	0,0035	5	-0,0030	5
O_{12}	0,2641	3	0,5689	3	0,4331	3	0,0049	2	0,0065	3	0,0105	4	-0,0053	6	-0,0008	5	-0,0021	4
O_{21}	-0,0691	3	0,3145	4	0,5267	4	0,0047	2	0,0130	4	0,0115	4	0,0059	7	0,0061	5	0,0047	5
O_{22}	0,0469	4	0,4276	3	0,5991	3	0,0128	4	0,0074	3	0,0066	3	-0,0030	6	0,0006	6	0,0076	6
O_{31}	-0,1129	2	0,3535	3	0,2519	4	0,0030	2	0,0104	3	0,0156	5	-0,0019	8	-0,0013	5	0,0020	4
O_{32}	-0,0236	3	0,4696	3	0,1391	4	0,0088	3	0,0081	3	0,0108	4	0,0036	6	-0,0023	6	0,0063	5
H_{11}	0,196	40	0,390	46	0,521	55												
H_{12}	0,233	42	0,289	46	0,424	52												
H_{21}	-0,025	42	0,214	50	0,354	51												
H_{22}	0,098	43	0,187	47	0,319	53												
H_{31}	0,201	42	0,322	47	0,186	55	$\exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$											
H_{32}	0,146	43	0,431	48	0,143	52												

Tableau 4 : POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE DE L'HEXOGENE

LONGUEURS DE LIAISONS ET ANGLES DE VALENCE DANS L'HEXOGENE

Les écarts types sont donnés entre parenthèses :

Longueurs de liaison (Å)		
N(1)-C(1)	1,463	(5)
C(1)-N(2)	1,457	(5)
N(2)-C(2)	1,458	(5)
C(2)-N(3)	1,458	(5)
N(3)-C(3)	1,461	(5)
C(3)-C(1)	1,452	(5)
N(1)-N(11)	1,369	(5)
N(2)-N(21)	1,403	(5)
N(3)-N(31)	1,411	(5)
N(11)-O(11)	1,215	(5)
N(11)-O(12)	1,221	(5)
N(21)-O(21)	1,206	(5)
N(21)-O(22)	1,217	(5)
N(31)-O(31)	1,212	(5)
N(31)-O(32)	1,214	(5)
C(1)-H(11)	0,960	(60)
C(1)-H(12)	1,040	(60)
C(2)-H(21)	1,070	(60)
C(2)-H(22)	0,930	(60)
C(3)-H(31)	1,010	(60)
C(3)-H(32)	0,970	(60)

Angles de valence (degré et fraction décimale)		
N(1)-C(1)-N(2)	106.8	(.5)
C(1)-N(2)-C(2)	114.8	(.6)
N(2)-C(2)-N(3)	112.0	(.5)
C(2)-N(3)-C(3)	114.8	(.5)
N(3)-C(3)-N(1)	106.9	(.5)
C(3)-N(1)-C(1)	115.7	(.6)
C(1)-N(1)-N(11)	119.1	(.5)
C(3)-N(1)-N(11)	120.1	(.5)
N(1)-N(11)-O(11)	117.1	(.5)
N(1)-N(11)-O(12)	117.8	(.5)
O(11)-N(11)-O(12)	125.1	(.5)
C(1)-N(2)-N(21)	116.4	(.5)
C(2)-N(2)-N(21)	117.2	(.5)
N(2)-N(21)-O(21)	117.0	(.5)
N(2)-N(21)-O(22)	116.5	(.5)
O(21)-N(2)-O(22)	126.4	(.5)
C(2)-N(3)-N(31)	117.2	(.5)
C(3)-N(3)-N(31)	116.0	(.5)
N(3)-N(31)-O(31)	117.4	(.5)
N(3)-N(31)-O(32)	116.5	(.5)
O(31)-N(31)-O(32)	125.9	(.5)
N(1)-C(1)-H(11)	119.0	(3.0)
N(1)-C(1)-H(12)	113.0	(3.0)
N(2)-C(1)-H(11)	104.0	(3.0)
N(2)-C(1)-H(12)	102.0	(3.0)
H(11)-C(1)-H(12)	110.0	(5.0)
N(2)-C(2)-H(21)	110.0	(4.0)
N(2)-C(2)-H(22)	106.0	(3.0)
N(3)-C(2)-H(21)	110.0	(4.0)
N(3)-C(2)-H(22)	104.0	(3.0)
H(21)-C(2)-H(22)	115.0	(5.0)
N(3)-C(3)-H(31)	107.0	(3.0)
N(3)-C(3)-H(32)	110.0	(3.0)
N(1)-C(3)-H(31)	114.0	(3.0)
N(1)-C(3)-H(32)	117.0	(3.0)
H(31)-C(3)-H(32)	101.0	(5.0)

TABLEAU 5

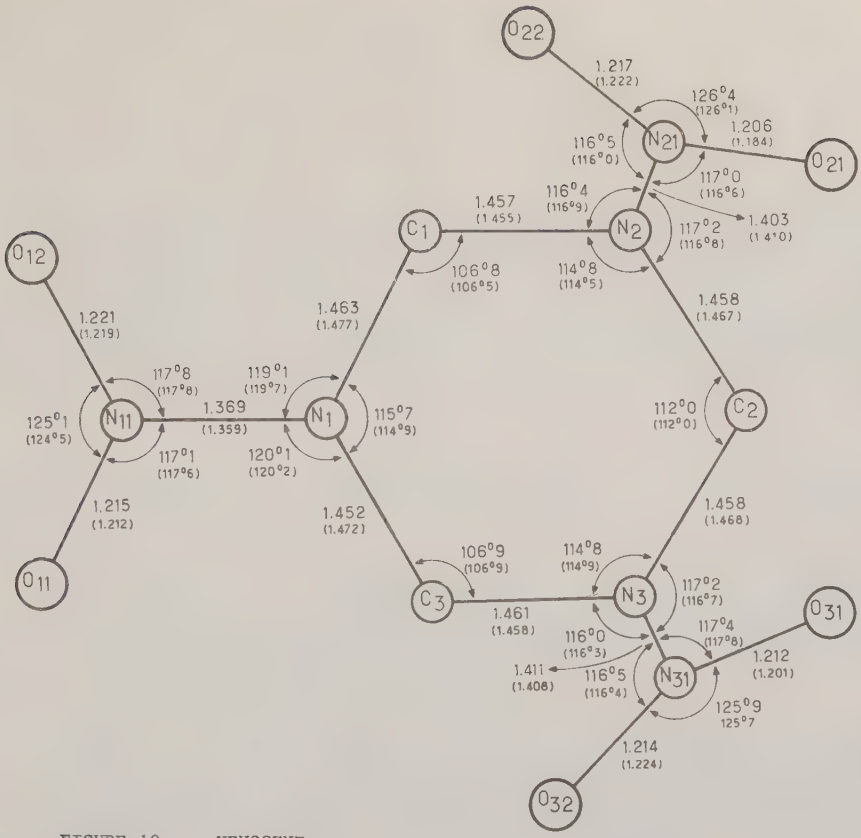


FIGURE 10 : HEXOGENE
- Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (degré)

Les valeurs placées entre parenthèses sont celles indiquées par HARRIS et al. (1959).

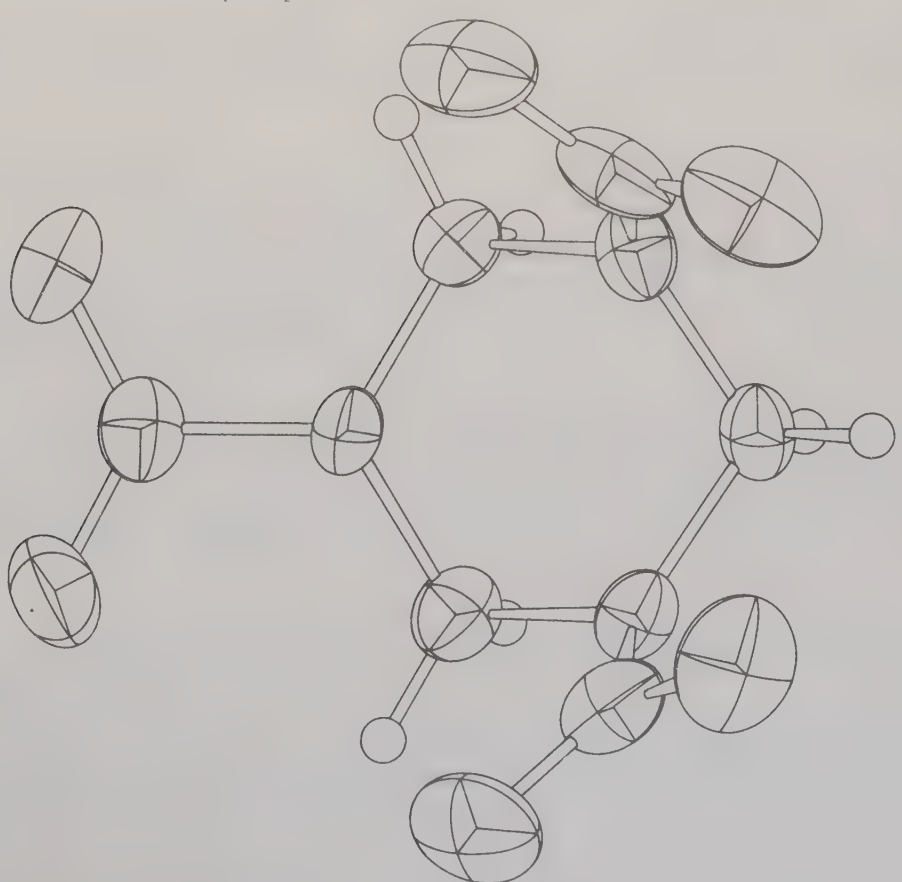


FIGURE 11 : Ellipsoïdes d'agitation thermique

- d'agitation de la molécule dans le réseau, décomposable en termes de translation et de rotation (librations). Les vibrations correspondantes (vibrations de réseau ou vibrations externes) sont responsables de l'absorption et de la diffusion de la lumière par le cristal, dans le domaine du lointain infrarouge.

La séparation des divers mouvements est donc un problème complexe qui nécessite plusieurs approximations :

- On admet dès le départ, que les fonctions d'occupation thermique correspondant aux différentes vibrations internes et externes autour des sites d'équilibre respectifs, peuvent être assimilées à des gaussiennes ellipsoïdales.

- On fait de plus l'hypothèse de la "rigidité de la molécule", c'est-à-dire, qu'on suppose les mouvements internes et externes indépendants. Les vibrations internes apportent alors une contribution négligeable au mouvement global de la molécule car elles correspondent aux fréquences les plus élevées.

Ces approximations rendent possible la déconvolution des divers mouvements puisque l'agitation thermique de la molécule supposée rigide s'exprime alors seulement en termes de translations et de rotations moléculaires.

I-3-2-2 Principe des calculs

Si l'on peut souvent admettre l'indépendance des vibrations moléculaires internes et externes (hypothèse de la rigidité des molécules), il n'en est pas de même des mouvements de translation et de rotation car leurs fréquences sont très voisines.

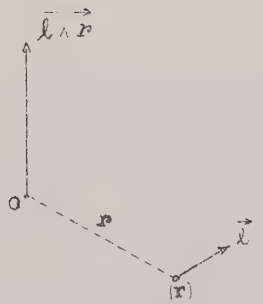
L'existence de ce couplage doit être reliée au fait que la molécule dans le cristal n'est pas libre, mais en interaction avec ses voisines. Dans ce cas, sauf si le groupe spatial de symétrie l'impose, les axes principaux d'inertie (axes de libration) de la molécule ne sont plus concourants. A fortiori, le centre de masse n'est plus le centre de libration.

Une première méthode, valable uniquement si la molécule est disposée sur un centre de symétrie du réseau cristallin, a été proposée par CRUICKSHANK (1956 a).
Il admet que le tenseur U^r, définissant le mouvement global de l'atome r, peut être décomposé en une somme de 2 tenseurs T (translation) et ω (rotation) symétriques et du second ordre, relatifs aux mouvements de la molécule suppo-

sée rigide, ce qui conduit à la relation (2)

$$(2)\quad \overline{u^2}_{(\ell_1\ell_2\ell_3)} = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} U^r_{ij} = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} (T_{ij}\,\ell_i\ell_j + \omega_{ij}\,(\ell\Lambda r)_i\,(\ell\Lambda r)_j)$$

$\overline{u^2}_{(\ell_1\ell_2\ell_3)}$	déplacement carré moyen de l'atome r dans la direction $\vec{\ell}$ de cosinus directeurs ℓ_1, ℓ_2,ℓ_3
r	distance de l'atome à l'origine



Les termes des tenseurs U^r de chaque atome de la molécule sont mesurés (U^r). On peut donc calculer ceux des tenseurs T et ω relatifs aux mouvements de la molécule "rigide".

En 1968 SCHOMAKER et TRUEBLOOD ont publié une méthode plus générale qui englobe le cas des molécules non centrées.

Ces auteurs font appel à trois tenseurs T.L et S et l'amplitude carrée moyenne de vibration d'un atome r dans une direction donnée, peut s'exprimer sous la forme suivante :

(3)

$$\overline{u^2} = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} U^r_{ij}$$

avec

$$U^r_{ij} = G_{ijk\ell}\,L_{k\ell} + H_{ijk\ell}\,S_{k\ell} + T_{ij}$$

G et H ne font intervenir que les coordonnées de l'atome r

Les tenseurs T et L sont comparables à ceux définis par CRUICKSHANK (1956 a) tandis que S est un tenseur de corrélation qui permet de rendre compte d'un couplage entre les mouvements de rotation et de translation de la molécule rigide. Selon la symétrie du site occupé par cette dernière dans le réseau cristallin, on montre que certains termes de S sont nuls et notamment, si la molécule est centrosymétrique, S disparaît et les calculs sont identiques à ceux de CRUICKSHANK.

Considérons maintenant les N atomes r d'une molécule. La détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X donne les N tenseurs atomiques "observés" U_o^r correspondants. Les inconnues, comme nous l'avons vu, sont les termes des tenseurs T, L et S (ou T et ω). On obtient donc 6 N équations à 21 inconnues, au maximum, ce qui impose $N \geq 4$ pour que le système admette une solution. Dans le cas général, il y a donc un excès de données et on utilise une méthode des moindres carrés pour minimiser $\sum_r (U_o^r - U_c^r)^2$, U_o^r étant les valeurs observées et U_c^r les valeurs calculées.

Enfin, la diagonalisation de ces tenseurs donne les cosinus directeurs et les amplitudes carrées moyennes des mouvements rapportés aux axes principaux des ellipsoïdes de libration et de translation. Toutefois, on montre que les tenseurs T et S dépendent du choix de l'origine et du référentiel de départ et ceci introduit une complication supplémentaire.

I-3-2-3 Interprétation des tenseurs T, L et S

SCHOMAKER et TRUEBLOOD ont donc cherché à interpréter ces tenseurs de manière à ce que le résultat final soit indépendant de l'origine et des axes de départ.

Quel que soit le procédé utilisé, l'un des paramètres reste arbitraire et la méthode développée ci-dessous a été retenue parce qu'elle donne une représentation claire des mouvements moléculaires.

- On ramène tout d'abord le système aux axes principaux de libration (L_i).

- Les valeurs des déplacements relatifs des axes de libration non-concourants, sont obtenues en éliminant les termes non-diagonaux de S.

- Les valeurs propres de L représentent trois vibrations de rotation indépendantes, chacune ayant une composante hélicoïdale, dont le pas et l'amplitude sont définis en posant arbitrairement que la trace de S doit être nulle.

- Enfin T est réduit de manière à garder les U_c^r invariants et est ramené à ses propres axes principaux.

Les mouvements de la molécule rigide sont ainsi exprimés sous la forme de six mouvements indépendants :

- trois rotations hélicoïdales autour de trois axes non-concourants
- trois translations.

I-3-2-4 Tests de rigidité de la molécule

Les tenseurs T, L et S ont été calculés à partir des N tenseurs atomiques "observés" U_o^r. Le calcul inverse donne les tenseurs atomiques calculés U_c^r et on n'aura N égalités :

$$U_o^r = U_c^r$$

que si la molécule considérée est parfaitement rigide. En fait, ces égalités ne seront pas rigoureusement vérifiées du fait de l'incertitude dans la détermination expérimentale des U_o^r .

En termes d'ellipsoïdes d'isoprobabilité d'occupation cela signifie que l'hypothèse de la molécule rigide est vérifiée si, pour chaque atome, l'ellipsoïde calculé et celui qui est déterminé expérimentalement, sont identiques du triple point de vue de la taille, de la forme et de l'orientation, dans les limites de la précision des résultats expérimentaux.

BURNS *et al.* (1967) ont établi les tests nécessaires à cette comparaison :

- La taille des ellipsoïdes calculés et observés est caractérisée par les traces U_o^r et U_c^r des tenseurs U_o^r et U_c^r .

Compte tenu des erreurs expérimentales $\sigma(U_o^r)$, l'hypothèse de rigidité pour l'atome r est :

$$\text{acceptée si } |U_o^r - U_c^r| \leq 2\sigma(U_o^r)$$
$$\text{rejetée si } |U_o^r - U_c^r| > 3\sigma(U_o^r)$$

- La forme des ellipsoïdes est définie par la longueur des trois demi-axes principaux, c'est-à-dire par la racine carrée des valeurs propres des tenseurs correspondants.

De manière à augmenter la sensibilité de ce test en exagérant l'allongement des ellipsoïdes, on considère directement les trois valeurs propres correspondantes comme étant les composantes d'un vecteur S^r que l'on normalise à la longueur unité.

Si S_o^r et S_c^r sont les vecteurs "forme" des ellipsoïdes observés et calculés, on prendra comme facteur de corrélation S^r le carré de l'angle α - ramené à une échelle commode - des vecteurs S_o^r et S_c^r .
Soit, dans l'approximation $\cos\alpha = 1 - \frac{1}{2}\alpha^2$, :

$$S^r = 2(1-S_o^r \cdot S_c^r) \times 10^4$$

L'hypothèse de rigidité pour l'atome r est :

acceptée si $S^r \leqslant 150$
rejetée si $S^r > 200$

- L'orientation respective des ellipsoïdes observés et calculés est caractérisée par l'angle θ^r dont il faut faire tourner l'un d'eux (autour d'un axe Δ à déterminer) pour superposer ses axes principaux à ceux de l'autre.

L'hypothèse de rigidité pour l'atome r est :

acceptée si $\theta^r \leqslant 25°$
rejetée si $\theta^r > 30°$

Cependant, θ^r est indéterminé si l'un des ellipsoïdes est de révolution autour de l'axe Δ . On introduit donc un test supplémentaire en calculant R_o^r et R_c^r qui sont les rapports, respectivement pour U_o^r et U_c^r, entre les valeurs maximales et minimales du déplacement quadratique moyen dans un plan perpendiculaire à Δ. Une valeur de R_o^r et R_c^r voisine de 1 peut rendre compte d'un angle θ^r élevé même dans le cas où l'hypothèse de la rigidité est acceptable.

I-3-2-5 Discussion de l'hypothèse de rigidité de la molécule

Si les tests de BURNS *et al.*(1967) sont tous positifs, la méthode T.L.S. s'applique de plein droit.

Supposons maintenant que dans une molécule de N atomes un groupement de n atomes possède, seul, une ou des vibrations internes de basses fréquences :

Les ellipsoïdes observés pour les n atomes, sont alors déformés de façon notable et sont un peu plus gros que ceux de la molécule rigide, puisqu'ils incluent une 3ème contribution non négligeable et de plus toujours positive, contrairement à celle des incertitudes de mesure.

Dans ce cas, un plus ou moins grand nombre de tests de BURNS *et al.* (1967) seront négatifs, non seulement pour les n atomes du groupement considéré, mais aussi pour quelques atomes de la partie "rigide" de la molécule. Ceci est, bien sûr, une conséquence de l'emploi d'une méthode des moindres carrés.

Pour obtenir une représentation correcte du mouvement moléculaire, il faut reprendre le calcul en ne considérant que les N-n atomes que l'on suppose être "rigides". En pratique, ces atomes ne sont pas connus et on s'aide de la géométrie et du type des liaisons que présente la molécule pour les choisir.

Que se passe-t-il lorsque l'ensemble des tests de BURNS *et al.* (1967) est négatif ?

Dans l'état actuel de la théorie, il n'est pas possible d'apporter une réponse non équivoque à cette question. Remarquons cependant que si les fréquences de vibrations internes les plus basses sont proches de celles des vibrations extérnes , mais cependant plus élevées que ces dernières, leur contribution au volume total des ellipsoïdes atomiques peut rester relativement faible.

Dans la mesure où l'on peut admettre que tous les atomes de la molécule sont également "non rigides", cette dernière contribution, toujours positive, affecte chaque atome d'une façon différente et intervient donc, en première approximation, de manière aléatoire sur la taille, la forme et l'orientation des ellipsoïdes atomiques. L'usage d'une méthode des moindres carrés pour résoudre le système de $6 \times N$ équations (3) (page 40) ne permet, dans le meilleur des cas, que de l'éliminer partiellement.

Il vaudrait donc mieux utiliser une méthode permettant de choisir le plus grand terme commun à tous les ellipsoïdes atomiques eu égard aux mouvements de la molécule rigide; les termes restant pour chaque ellipsoïde atomique contiendraient alors approximativement les contributions des erreurs expérimentales et des vibrations internes.

I-3-3 APPLICATION DE LA METHODE T.L.S A LA MOLECULE D'HEXOGENE

La molécule d'hexogène n'étant pas centrosymétrique, on doit utiliser la méthode de SCHOMAKER et TRUEBLOOD (1968). Nous avons effectué les calculs, d'une part pour la molécule complète et d'autre part pour le cycle seul, au moyen du programme $T.L.S_6$ de ces auteurs, modifié par REES (1969) et adapté à l'ordinateur IBM 360-44 de la Faculté des Sciences de BORDEAUX.

I-3-3-1 Résultats

A) - Tests de rigidité

En premier lieu, il faut vérifier la validité de l'hypothèse de rigidité de la molécule.

Molécule complète

La simple comparaison de la racine de la moyenne des carrés (r.m.s) des $U_o^r - U_c^r$ à celle des erreurs expérimentales $\sigma(U_o^r)$, montre que, globalement, cette hypothèse n'est pas acceptable pour l'hexogène :

$$\left[\overline{(U_o^r - U_c^r)^2}\right]^{1/2} = 0{,}0080 \text{ Å}^2 \qquad \left[\overline{\sigma^2(U_o^r)}\right]^{1/2} = 0{,}0021 \text{ Å}^2$$

Les résultats des tests "atome par atome" de BURNS *et al.* (1967) sont indiqués dans le tableau 6. Ils sont, pour la plupart, négatifs ce qui est en faveur d'une molécule totalement non-rigide.

Cycle seulement

Cette fois on trouve :

$$\left[\overline{(U_o^r - U_c^r)^2}\right]^{1/2} = 0{,}0024 \text{ Å}^2 \qquad \left[\overline{\sigma^2(U_o^r)}\right]^{1/2} = 0{,}0020 \text{ Å}^2$$

TABLEAU 6_1

Tests de rigidité pour la molécule d'hexogène complète

$$\left[\overline{(U_o^r - U_c^r)^2}\right]^{1/2} = 0{,}0080 \text{ Å}^2 \qquad \left[\overline{\sigma^2(U_o^r)}\right]^{1/2} = 0{,}0021 \text{ Å}^2$$

Tests de BURNS *et al.*

atomes r	U_o^r x10^4 Å^2	$U_o^r - U_c^r$ x10^4 Å^2	$\sigma(U_o^r)$ x10^4 Å^2	S^r	θ^r	R_o^r	R_c^r	
N_1	1106	102	32	1660	33	1,76	1,32	NR
C_2	1173	95	40	1241	33	1,33	1,58	NR
N_2	1057	52	32	20	43	1,46	1,35	NR
C_2	1000	95	36	478	29	1,46	1,33	NR
N_3	992	72	30	70	26	1,31	1,20	DOUTEUX
C_3	1150	75	40	262	38	1,04	1,49	NR
N_{11}	1182	206	35	658	17	1,46	1,35	NR
N_{21}	1374	138	38	474	28	1,35	1,42	NR
N_{31}	1281	115	35	422	38	1,06	1,84	NR
O_{11}	1721	15	38	46	10	1,95	1,78	R
O_{12}	1491	232	33	43	41	1,43	1,26	NR
O_{21}	1976	1	42	11	31	1,42	1,33	NR
O_{22}	2027	266	45	87	32	2,17	2,04	NR
O_{31}	1881	79	41	0	16	1,73	1,73	R
O_{32}	1964	310	43	28	31	1,41	1,38	NR

R Hypothèse de rigidité acceptable

NR Hypothèse de rigidité non-acceptable

Ces valeurs très proches montrent que, globalement, l'accord entre les U_o^r et U_c^r est satisfaisant.

Les résultats des tests de BURNS *et al.* (Tableau 6_2) sont, cette fois, tous en faveur d'un cycle rigide, ce que les résultats précédents ne pouvaient laisser prévoir (cf. § I-3-2-5).

TABLEAU 6_2

Tests de rigidité pour le cycle de la molécule d'hexogène

$$\left[\overline{(U_o^r - U_c^r)^2}\right]^{1/2} = 0{,}0024 \text{ Å} \qquad \left[\overline{\sigma^2(U_o^r)}\right]^{1/2} = 0{,}0020 \text{ Å}^2$$

Tests de BURNS *et al.*

atomes r	U_o^r x10^4 Å^2	$U_o^r - U_c^r$ x10^4 Å^2	$\sigma(U_o^r)$ x10^4Å^2	S^r	θ^r	R_o^r	R_c^r	
N_1	1106	43	32	24.	4	1,65	1,50	R
C_1	1173	8	40	3.	5	1,46	1,42	R
N_2	1057	27	32	16	15	1,16	1,18	R
C_2	1000	24	36	25	9	1,98	1,88	R
N_3	992	15	30	16	16	1,07	1,11	R
C_3	1150	64	40	5	11	1,33	1,37	R

B) - Interprétation des tenseurs T, L et S

Dans les deux cas nous avons interprété les tenseurs T, L et S comme il a été dit § I-3-2-3.

Les résultats numériques sont rassemblés dans les tableaux(7_1) pour le calcul relatif à la molécule complète, (7_2) pour celui relatif au cycle seul.

a) - axes principaux d'inertie (I) de la molécule "cristalline isolée" * (7_{1-a}) ou du cycle (7_{2-a}).

b) - Les racines des amplitudes carrées moyennes (r.m.s) dans les directions principales de L et T sont données en regard des cosinus directeurs de ces directions, rapportées au référentiel des axes principaux d'inertie (I).

Dans les colonnes P figurent les coordonnées de l'origine qui symétrise S (pseudo-centre de libration) dans le référentiel des axes principaux de L (axes de libration) centré en G (centre de gravité de la molécule).

Les trois colonnes suivantes décrivent le mouvement hélicoïdal :

- D est la distance entre les axes L_i et L_j non concourants, dans la direction du troisième L_k. Elle est notée : (i-j)//k.
- p est le pas de l'hélice.
- T_H est la translation hélicoïdale effectuée par la molécule au cours du mouvement hélicoïdal.

c) - Les longueurs de liaison et les angles de valence peuvent être corrigés des mouvements de rotations moléculaires suivant la méthode développée par SCHOMAKER et TRUEBLOOD (1968). Nous ne donnerons que les résultats de cette correction effectuée à partir des calculs portant sur la molécule complète.
Les corrections de longueur sont comprises entre 0,005 Å et 0,009 Å et sont pratiquement identiques de part et d'autre du quasi-plan de symétrie de la molécule. Elles ne sont pas négligeables puisque les écarts-type calculés à partir des résultats du tableau (4) pour les distances interatomiques correspondantes, sont inférieurs à 0,006 Å. Les corrections d'angle sont, par contre, très faibles et inférieures à 0,2 degré.

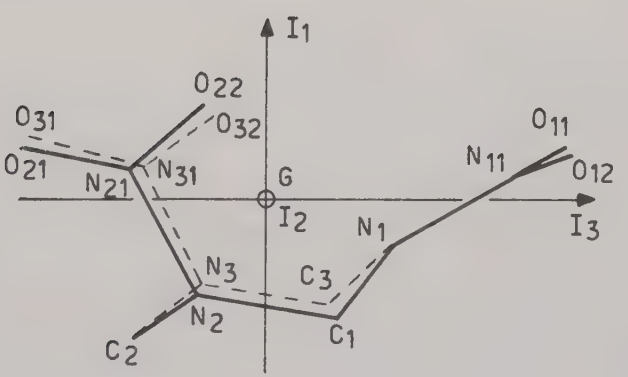
(*) Nous appellerons ainsi la molécule libre dont la géométrie est identique à celle de la molécule dans le cristal.

TABLEAU n° 7_1

Interprétation des tenseurs T.L et S relatifs à la molécule complète

7_{1-a} Axes principaux d'inertie de la molécule "cristalline isolée"

axes	Moments ($g/Å^2$)	cosinus directeurs dans le référentiel cristallin abc $x10^3$		
I_1	1144,8	525	-828	-199
I_2	785,2	199	-108	974
I_3	599,7	-828	-550	108



$^{7}_{1-b}$ Agitation thermique moléculaire

Translations (tenseur réduit T)

Axes	Amplitudes (r.m.s.) $\sqrt{\overline{u^2}}_{T_i}$ (Å)	cosinus directeurs axes d'inertie de la molécule) x10^3		
T_1	0,15	933	-30	-357
T_2	0,18	222	-734	642
T_3	0,184	281	679	678

Librations (tenseur L)
(axes non concourants)

Axes	Amplitudes (r.m.s.) $\sqrt{\overline{\phi^2}}_{L_i}$ (°)	cosinus directeurs axes d'inertie de la molécule) x10^3		
L_1	4,6	910	16	415
L_2	3,5	171	896	-410
L_3	2,7	-378	444	812

Composantes hélicoïdales des mouvements de libration

Axes	P (Å)	D (Å)	p (Å/rad)	TH (Å)	Moments d'inertie (g/Å^2)
L_1	0,604	(2-3)//1 : -0,25	0,24	0,019	1080
L_2	0,122	(3-1)//2 : -0,70	-0,87	-0,054	863
L_3	-0,394	(1-2)//3 : -0,69	0,81	0,038	913

$^7_{1-c}$ Longueurs de liaisons corrigées de la rotation

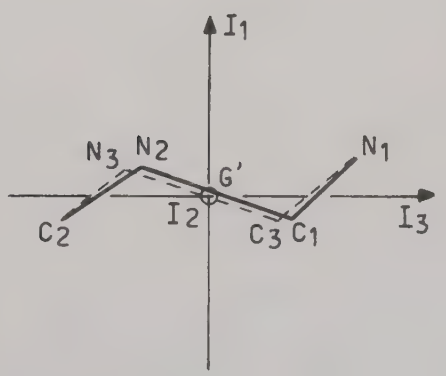
Liaison	distance corrigée (Å)	correction x10^3(Å)
$N_1 - C_1$	1,469	6
$C_1 - N_2$	1,464	7
$N_2 - C_2$	1,464	6
$C_2 - N_3$	1,464	6
$N_3 - C_3$	1,468	7
$C_3 - N_1$	1,458	6
$N_1 - N_{11}$	1,374	5
$N_2 - N_{21}$	1,409	6
$N_3 - N_{31}$	1,417	6
$N_{11} - O_{11}$	1,220	5
$N_{11} - O_{12}$	1,226	5
$N_{21} - O_{21}$	1,211	5
$N_{21} - O_{22}$	1,222	5
$N_{31} - O_{31}$	1,218	6
$N_{31} - O_{32}$	1,219	5

TABLEAU 7_2

Interprétation des tenseurs T, L et S relatifs au cycle de la molécule d'Hexogène.

7_{2-a} Axes principaux d'inertie du cycle

axes	Moments ($g/Å^2$)	cosinus directeurs dans le référentiel cristallin abc $x10^3$		
I_1	151,3	681	-702	-208
I_2	77,3	-161	133	-978
I_3	81,0	714	699	- 23



$^{7}_{2-b}$ Agitation thermique du cycle

Librations

tenseur L

(axes non concourants)

axes	Amplitudes (r.m.s.) $\sqrt{\overline{\phi^2_{L_i}}}$ (°)	cosinus directeurs (axes d'inertie du cycle) x10^3			cosinus directeurs (axes d'inertie de la molécule) x10^3		
L_1	3,0	986	-36	-160	935	-20	-355
L_2	6,8	-87	-944	-319	-148	-930	-338
L_3	5,8	-140	329	-934	-324	368	-872

Translations

tenseur réduit T

axes	Amplitudes (r.m.s.) $\sqrt{\overline{u^2_{T_i}}}$ (A)	cosinus directeurs (axes d'inertie du cycle) x10^3			cosinus directeurs (axes d'inertie de la molécule) x10^3		
T_1	0,11	999	+16	+2	980	26	-197
T_2	0,19	16	-975	-220	-28	-965	-263
T_3	0,16	-2	+220	-976	-196	263	-945

Tableau 7_{2-b} (suite)

Composantes hélicoïdales des mouvements de libration

Axes	P (Å)	D (Å)	p (Å/rad)	TH (Å)	Moments d'inertie (g/Å²)
L_1	0,819	(2-3)//1 : 0,10	0,20	0,011	1091
L_2	-0,134	(3-1)//2 : -0,29	-0,17	-0,020	1023
L_3	-0,496	(1-2)//3 : 0,90	0,18	0,018	815

I-3-3-2 Discussion des résultats

Si la méthode T.L.S. s'appliquait parfaitement au cas de l'hexogène, ces deux séries de résultats devraient décrire des mouvements moléculaires identiques. En fait, on constate des différences notables.

- Le pseudo-centre de libration P est, dans les deux cas, proche du centre de gravité G' du cycle et, de ce fait, assez éloigné de celui G de la molécule.

molécule { P G = 0,732 Å ; P G'= 0,256 Å

cycle { P G = 0,964 Å ; P G'= 0,189 Å

- Les déplacements relatifs des axes de libration non-concourants sont plus grands pour la molécule complète que pour le cycle seul.

- Les amplitudes carrées moyennes de rotation et de translation sont bien du même ordre de grandeur dans les deux cas mais les référentiels correspondants sont très différents.(Figure 12)

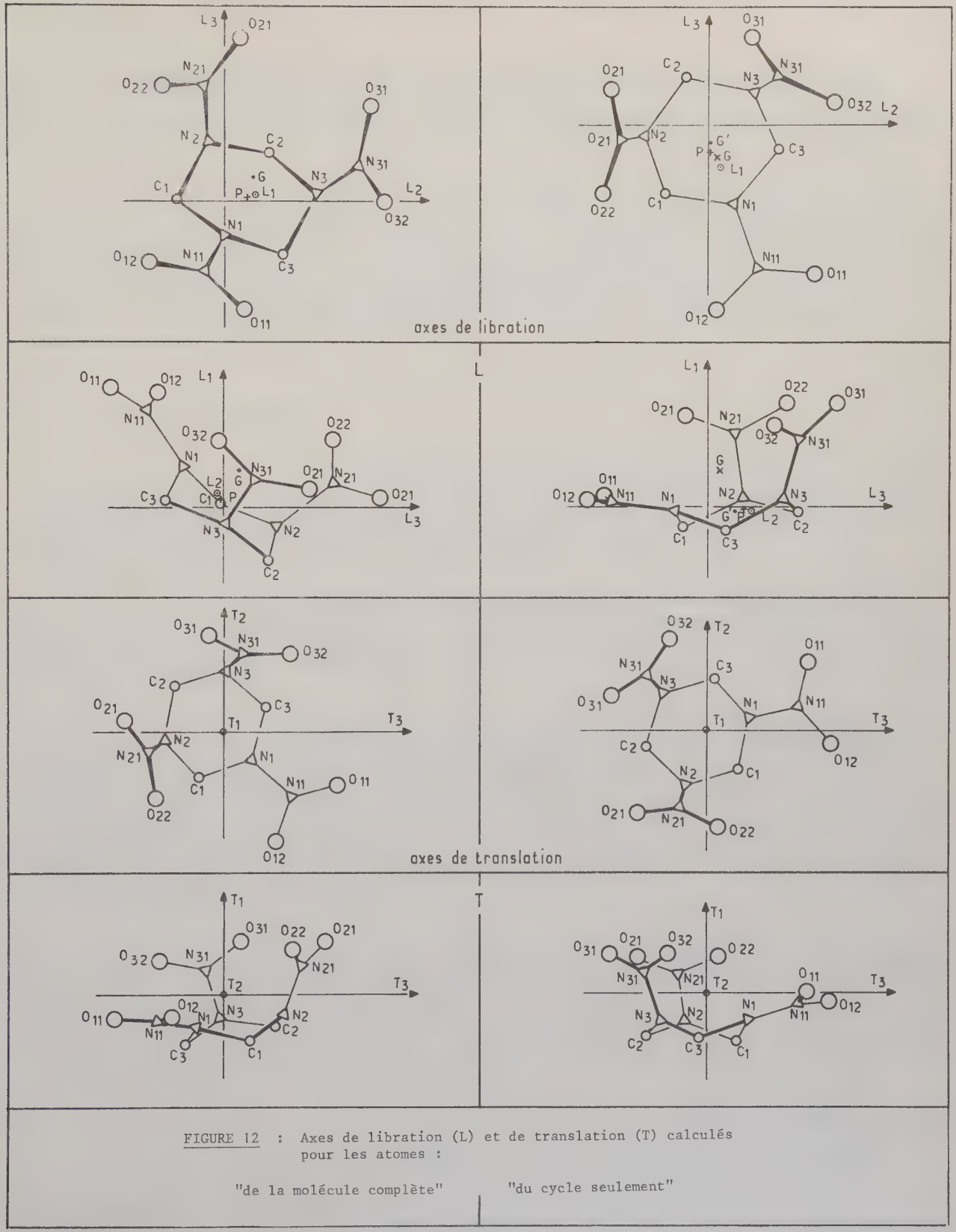


FIGURE 12 : Axes de libration (L) et de translation (T) calculés pour les atomes :

"de la molécule complète" "du cycle seulement"

I-3-4 DETERMINATION DES FREQUENCES DES VIBRATIONS DE TRANSLATION ET DE ROTATION MOLECULAIRES A PARTIR DES RESULTATS DE L'AGITATION THERMIQUE

On ne peut faire un choix à l'aide des seuls critères cristallographiques entre les deux séries de résultats que nous avons obtenus au paragraphe précédent. Cependant nous allons voir que, moyennant quelques approximations dans le cas de cristaux moléculaires, la théorie permet de relier les amplitudes aux fréquences des ondes de réseau (CRUICKSHANK, 1956 b). Ceci nous permettra donc de comparer nos résultats à ceux des spectroscopies infrarouge et Raman.

I-3-4-1 Théorie

Les vibrations externes n'existent que dans le cristal car, par suite de la structure cristalline, aucune molécule ne peut se déplacer autour de sa position d'équilibre, sans entraîner les molécules voisines dans son mouvement. Chaque perturbation locale se répercute donc dans tout le cristal en s'y propageant sous forme d'ondes.

Par contre, les vibrations internes correspondent à des mouvements de déformation de la molécule et peuvent être observées, en spectroscopie Raman ou infrarouge, sur le cristal ou sur le liquide résultant de sa fusion.

Si on admet que les molécules sont parfaitement rigides, seules les vibrations de réseau sont théoriquement possibles dans le cristal et on rendra compte de l'agitation thermique moléculaire par un système d'ondes élastiques indépendantes ajoutant leurs énergies en tout point du solide. Au cours des calculs précédents, nous avons déterminé les amplitudes carrées moyennes de ces ondes élastiques correspondant à des vibrations de translation et de rotation des molécules et les directions principales de ces mouvements.

Dans le cas simple des cristaux cubiques monoatomiques la théorie de DEBYE-WALLER donne la variation de l'amplitude de vibration d'un atome en fonction de la température, la fréquence ν de la vibration du réseau est supposée proportionnelle à la longueur d'onde réciproque $|K|$ de la vibration et on définit une température caractéristique Θ_M en termes de fréquence maximum de réseau ν_M par :

$$\Theta_M = h\nu_M/k$$

h : constante de PLANCK

k : constante de BOLTZMANN

L'amplitude carrée moyenne de la vibration atomique est donnée par :

vers O(Fig.13).

Pour un cristal contenant une molécule par maille simple, on trouve seulement trois branches optiques de rotation (autour des axes principaux d'inertie de la molécule) et trois branches acoustiques de translation. S'il y a plusieurs molécules par maille simple, on trouve cette fois des branches optiques de rotation et de translation.

Un calcul correct des fréquences des vibrations de la molécule rigide dans un cristal doit tenir compte de leur distribution dans chacune de ces branches.

Considérons par exemple un cristal dont la maille simple contient deux molécules :

- La méthode la plus commode pour traiter les branches optiques de translation est de supposer que, sur chacune d'entre elles, la fréquence est constante. Dans cette approximation, les amplitudes carrées moyennes des vibrations de translation du centre de masse de la molécule sont données par :

$$(6) \qquad (\bar{u}^2_{trans}) = \frac{1}{2}\left\{\frac{3\,h^2\,T}{4\Pi^2 m\,k\,\theta_M^2}\left(\Phi(x)+\frac{x}{4}\right) + \frac{h}{8\Pi^2 m\nu}\coth\left(\frac{1}{2}\,\frac{h\nu}{kT}\right)\right\}$$

Le premier terme donne la contribution de la branche acoustique et le second celle de la vibration de fréquence ν de la branche optique (BLOCH, 1932).

- De la même façon, chacune des branches de rotation peut être représentée par une fréquence constante de manière telle, que si ν_1 et ν_2 sont les fréquences des branches en phase et en opposition de phase pour les oscillations autour d'un axe de moment d'inertie I, l'amplitude carrée moyenne d'oscillation angulaire est :

$$(7) \qquad (\bar{\phi}^2)_I = \frac{h}{8\Pi^2 I}\left\{\frac{1}{2\nu_1}\coth\left(\frac{1}{2}\,\frac{h\,\nu_1}{kT}\right) + \frac{1}{2\nu_2}\coth\left(\frac{1}{2}\,\frac{h\nu_2}{kT}\right)\right\}$$

Les équations (6) et (7) ont l'inconvénient de ne pas pouvoir être utilisées pour déterminer les fréquences caractéristiques de réseau à partir des $(\bar{u}^2)_{trans}$ et des $(\bar{\phi}^2)_I$ obtenus à une seule température, puisque chacune contient deux paramètres (θ_M,ν) et $(\nu_1\ ,\ \nu_2)$ respectivement.

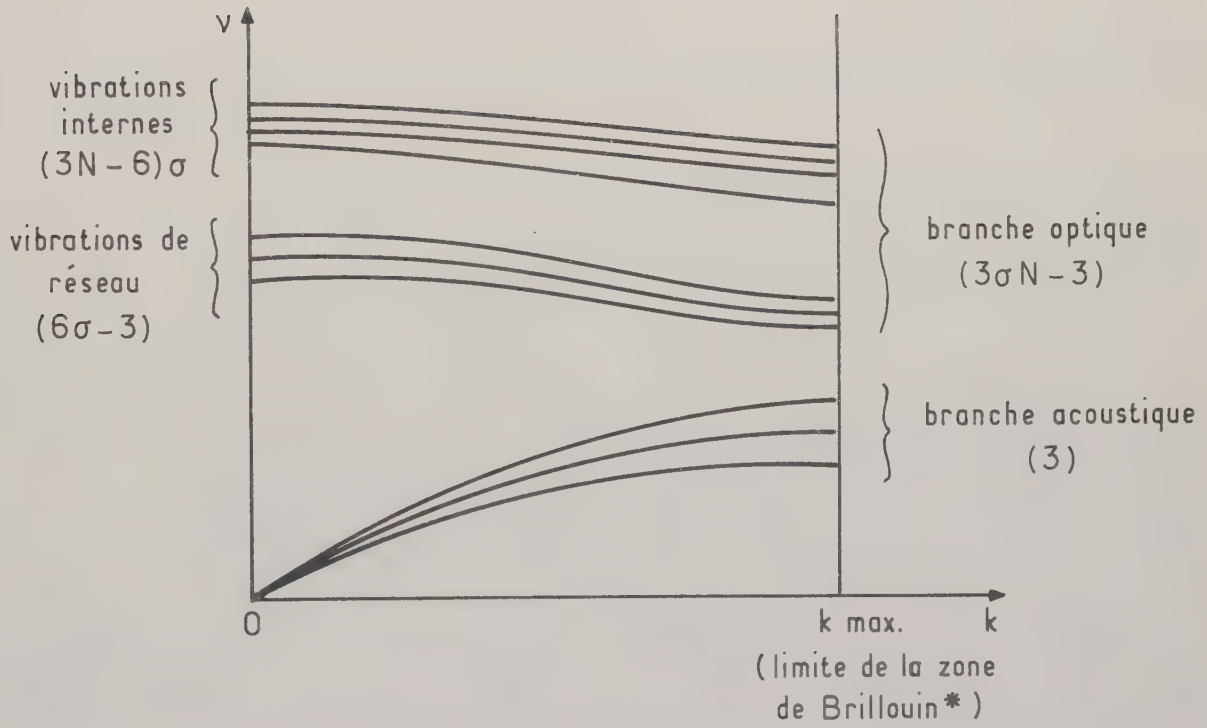


FIGURE 13 : COURBES DE DISPERSION

N nombre d'atomes par molécule

σ nombre de molécules par maille simple

* *c'est un polyèdre allant de* $-K_{max}$ *à* K_{max} *dans l'espace réciproque*

I-3-4-2 Approximations permettant l'application de ces équations à une maille cristalline quelconque

Toutes ces formules ont été établies pour un milieu isotrope. On admet qu'elles restent valables lorsque la maille cristallographique est quelconque.

Lorsque cette dernière contient plus de deux molécules, le nombre de paramètres intervenant dans les formules (6) et (7) augmente. On admettra alors :

- qu'il est souvent possible de traiter l'ensemble des mouvements de translation par la formule de DEBYE-WALLER (4) ou par la formule approchée (5) car la température caractéristique des branches optiques $h\nu/k$ est supérieure à θ_M. Dans ces conditions, le θ_M calculé sera légèrement supérieur au θ_M vrai des branches acoustiques.

- que pour les mouvements de rotation, il y a souvent peu de différences entre les fréquences des librations autour du même axe. L'équation (7) peut être utilisée pour déterminer une fréquence moyenne d'oscillation. A une température suffisamment élevée, la relation entre $(\bar{\phi}^2)_I$ et la fréquence moyenne correspondante est :

(8) $$\bar{\phi}^2_I = \frac{k\,T}{4\Pi^2 I\,\nu^2} \quad \text{en radian}^2$$

En reportant dans les équations (5) et (8) les résultats cristallographiques, on obtient donc des fréquences moyennes approchées des vibrations externes. CRUICKSHANK,(1956-1957) a montré pour des molécules comme le naphtalène ou l'anthracène, que ces calculs donnent des résultats satisfaisants.

I-3-4-3 Résultats pour l'hexogène

A partir des valeurs des amplitudes carrées moyennes indiquées aux tableaux (7_{1-b} et 7_{2-b}) et de celles des moments d'inertie de la molécule par rapport aux axes de libration non-concourants, nous avons calculé les fréquences ci-après (tableaux 8_1 , 8_2).

Tableau 8_1

Molécule complète

	Vibrations de translation			Vibrations de rotation		
axes	$\sqrt{\overline{U^2}}_{trans}$ (Å)	$\nu_{(cm^{-1})}$	$\overline{\theta}_M$ (°K)	$\sqrt{\overline{\phi^2}}_L$ (degré)	$\nu_{(cm^{-1})}$	$I_{(g/Å)}$
1	0,15	64	89	4,6	32	1075
2	0,18	55		3,5	46	848
3	0,184	53		2,7	59	913

Tableau 8_2

Cycle

	Vibrations de translations			Vibrations de rotation		
axes	$\sqrt{\overline{U^2}}_{trans}$ (Å)	$\nu_{(cm^{-1})}$	$\overline{\theta}_M$ (°K)	$\sqrt{\overline{\phi^2}}_L$(degré)	$\nu_{(cm^{-1})}$	$I_{(g/Å)}$
1	0,11	51	91	3,0	48	1091
2	0,19	90		6,8	22	1023
3	0,16	59		5,8	29	816

I-3-5 COMPARAISON DES VALEURS CALCULEES ET DES FREQUENCES DETERMINEES PAR LES SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET RAMAN

I-3-5-1 Introduction

Les spectroscopies infrarouge et Raman permettent de mesurer les fréquences des vibrations optiques dans la région où le vecteur d'onde K est pratiquement nul, alors que les valeurs calculées à partir des résultats cristallographiques correspondent à $\bar{K}$.

Il est cependant possible de les comparer car les fréquences des branches optiques varient relativement peu le long des courbes de dispersion (Fig.13).

Les spectres infrarouge et Raman de basses fréquences sont parfois assez complexes et leur attribution n'est pas immédiate.

En théorie, on sépare aisément les bandes de vibration internes et externes car ces dernières sont propres au cristal et n'existent donc pas pour le composé fondu ou en solution. En fait, certaines vibrations internes de basses fréquences sont trop peu intenses pour être observables en milieu liquide. Parmi les bandes qui n'apparaissent que pour le solide, il faudra donc encore faire un choix, parfois difficile.

L'analyse des trois spectres infrarouge de monocristaux obtenus en orientant le vecteur lumineux parallèlement aux axes a, b, c, d'une part, et l'étude de la polarisation Raman du monocristal, d'autre part, peuvent permettre d'attribuer les bandes observées.

Cependant, aucun critère spectroscopique ne permet de faire correspondre les fréquences de translation à des axes déterminés.

Par contre, l'interprétation des spectres RAMAN par la méthode approchée de KASTLER et ROUSSET (1941) permet, dans certains cas, d'attribuer les librations autour des axes de pivotement de directions supposées connues et identiques à celles des axes principaux de polarisabilité. En 1947, ROUSSET a démontré que cette approximation est souvent justifiée mais en faisant l'hypothèse que les molécules sont rigides, qu'elles peuvent être assimilées à des doublets placés en leurs centres de masse, et surtout, que les actions intermoléculaires sont seulement de type dipôle-dipôle (*).

(*) Forces de dispersion de LONDON.

On calcule alors, pour chaque libration, une loi approchée de variation des intensités Raman en fonction des orientations respectives du cristal et du champ excitateur.

Si la molécule considérée est disposée sur certains éléments de symétrie de la maille, les axes de pivotement peuvent être définis à priori et la méthode donne des résultats satisfaisants.

Le cas de l'hexogène est nettement défavorable car ses molécules sont fortement polaires ($\mu \geqslant 7$ D)*, dissymétriques, non-rigides et en interaction forte.

I-3-5-2 Résultats pour l'hexogène

Les spectres infrarouges (Fig.14) et Raman de l'hexogène au-dessus de 25 cm^{-1} ont été enregistrés et analysés par REY-LAFON *et al.*(1971).

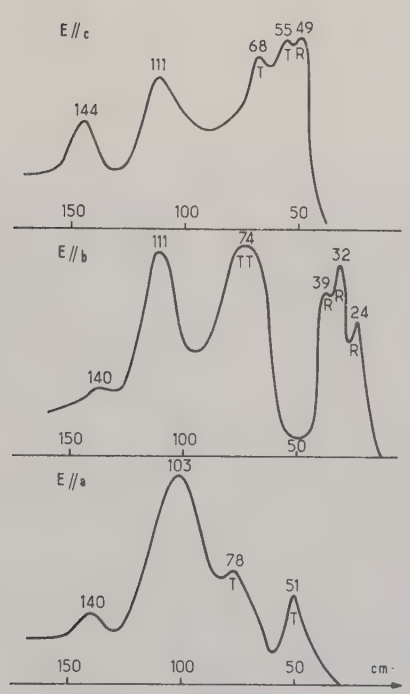


FIGURE 14 : Spectre d'absorption infrarouge du monocristal d'hexogène

I.R. ν_{cm}^{-1}	RAMAN ν_{cm}^{-1}
223	224
208	205
-	150
146	137
-	128
110	106
-	90

TABLEAU 9

Vibrations internes de basse fréquence

(*) Méthode INDO § II-1-3.

Seuls les deux derniers groupes de bandes correspondent à des niveaux d'énergie inférieurs à celui de l'agitation thermique. Ces niveaux sont donc très peuplés et les vibrations correspondantes contribuent notablement à l'agitation globale des atomes concernés.

Les bandes vers 100 cm^{-1} ont été attribuées à des déformations du cycle et celles vers 140 cm^{-1} aux torsions des groupements NO_2 autour des liaisons N-N.

Les atomes de cette molécule sont donc tous affectés par des vibrations internes de fréquences voisines de celles du réseau (tableau 10) ce qui est en accord avec la non-rigidité globale de la molécule déterminée par les tests de BURNS *et al.* mais en desaccord avec le fait que nous ayions trouvé le cycle "rigide".

En second lieu, on constate que les fréquences des bandes observées attribuées aux librations et translations moléculaires, sont, compte tenu des nombreuses approximations faites dans les calculs, en assez bon accord avec les valeurs obtenues à partir des résultats cristallographiques (Tableau 10).

vibrations de :	ν_{cm}^{-1} I.R.	ν_{cm}^{-1} RAMAN	ν calculées cm^{-1}			
			molécule complète		cycle	
translation	74-78	70	64	T_1	90	T_3
	68-68	60	55	T_2	59	T_1
	51-55	50	53	T_3	51	T_2
rotation	39-49	50	59	L_3	46	L_1
	32	30	46	L_2	31	L_3
	24	20	32	L_1	25	L_2

TABLEAU 10

Vibrations externes

Enfin, si, malgré les difficultés exposées au paragraphe I-3-5-1, on utilise la méthode de KASTLER et ROUSSET en prenant pour axes de pivotement les axes de libration (L) déterminés par la méthode T.L.S appliquée à la molécule complète (Tableau 4_{1-b}) puis au cycle seul (Tableau 4_{2-b}), les lois de variation des intensités théoriques et observées sont :

- compatibles dans le premier cas (Tableau 11)
- très différentes dans le second

intensités	ν	axe de libration	ν	axe de libration	ν	axe de libration
	$20cm^{-1}$	L_1	$33cm^{-1}$	L_2	$50cm^{-1}$	L_3
A'^2_{aa}	moyenne	0,90	nulle	0,03	(1)	0,05
A'^2_{bb}	moyenne	0,00	très faible	0,00	(1)	0,13
A'^2_{cc}	Forte	0,89	très faible	0,04	(1)	0,02
A'^2_{ab}	très faible	0,00	moyenne	0,36	moyenne	0,55
A'^2_{ac}	faible	0,07	faible	0,00	(1)	0,03
A'^2_{bc}	faible	0,02	faible	0,61	(1)	0,32

(1) la bande correspondante est superposée à une bande attribuée à une translation.

Méthode de KASTLER et ROUSSET (1941)
Comparaison, pour chaque libration, de la loi de variation des intensités observée et calculée, en fonction des orientations respectives du cristal et du champ excitateur.

Les valeurs numériques sont les termes du tenseur d'intensité à un facteur multiplicatif près, différent pour chaque colonne.

TABLEAU 11

I-3-5-3 Discussion

Au paragraphe I-3-3-2 nous étions en possession de deux séries de résultats entre lesquelles nous ne pouvions faire un choix.

Maintenant, si nous considérons le cas du calcul effectué sur le cycle seul, nous constatons :

- que la rigidité du cycle n'est pas en accord avec les résultats spectroscopiques
- que les fréquences calculées sont de l'ordre de grandeur de celles observées
- mais que le système d'axes (L) correspondant ne permet pas d'interprêter les spectres Raman par la methode de KASTLER et ROUSSET.

Par contre, l'accord entre les résultats de nos calculs sur la molécule complète et ceux des spectroscopies infrarouge et Raman, sans être parfait, n'en est pas moins satisfaisant.

Si les nombreuses hypothèses et approximations faites au long de ces calculs sont justifiées, on est conduit à rejeter les résultats relatifs au cycle seul et du même coup à discuter l'application des tests de rigidité de BURNS *et al.*

En fait, la méthode de SCHOMAKER et TRUEBLOOD est basée sur la résolution d'un système de 6xN équations à n inconnues, N étant le nombre d'atomes introduits dans le calcul et n étant compris entre 12 et 21 suivant la symétrie du site occupé par la molécule. Pour l'hexogène $N \leq 15$ (*), $n = 21$. On ne peut donc prendre N inférieur à 4 et si l'on veut tirer parti de la méthode des moindres carrés pour éliminer les erreurs expérimentales et les termes introduits par la non-rigidité de la molécule, il est préférable d'avoir N aussi grand que possible.

Il apparaît donc que le nombre d'atomes intervenant dans le calcul effectué sur le cycle seul (N=6) peut être considéré comme trop faible compte tenu de la non-rigidité de la molécule.

De plus le choix de ces six atomes n'est pas heureux puiqu'il existe une vibration interne de déformation du cycle de très basse

---

(*) Hydrogènes non compris.

fréquence qui apporte une contribution identique - et de ce fait non négligeable - au volume de leurs ellipsoïdes d'agitation thermique. Ceci va donc à l'encontre des hypothèses que nous avions faites au § I-3-2-5. Par contre, cette difficulté n'apparaît pas lors du calcul pour la molécule complète car les vibrations internes sont différentes pour chaque groupement d'atomes.

L'interprétation des résultats portant sur un petit nombre d'atomes d'une molécule "non-rigide" est donc délicate et nécessite l'aide des données de spectroscopie.

Pour l'hexogène, nous admettrons donc que seul le calcul portant sur la molécule complète donne une représentation acceptable du mouvement moléculaire dans le cristal, compte tenu des imperfections de la méthode lorsque l'on considère une molécule "non-rigide". C'est pourquoi les fréquences calculées et les axes de libration et de translation moléculaire correspondants ont été retenus par REY.LAFON *et al.* pour l'interprétation des spectres de vibrationsexternes de l'hexogène.

I-3-6 CONCLUSION

Ce travail ne peut être, à lui seul, une preuve de la validité de la méthode T.L.S dans le cas défavorable d'une molécule déformable comme celle de l'hexogène, de même qu'il ne peut suffire à justifier les approximations faites lors du calcul des fréquences des vibrations de réseau (§ I-3-4-3) ou de l'attribution des librations, à partir des spectres Raman, par la méthode de KASTLER et ROUSSET (§ I-3-5-2).

Cependant, il tente de mettre l'accent sur les points faibles de ces méthodes et de suggérer des directions de recherche pour les perfectionner.
Il montre aussi l'intérêt que présente l'apport des spectroscopies infrarouge et Raman pour traiter le problème de l'agitation thermique moléculaire.

Dans la mesure où, à partir du champ de force moléculaire déduit des mesures spectroscopiques, on peut envisager de recalculer, atome par atome, le domaine d'isoprobabilité de présence correspondant, il serait sans doute possible de traiter d'une façon beaucoup plus satisfaisante le problème des molécules non-rigides.

Nous rappellerons brièvement ici les principaux résultats déduits de l'interprétation des spectres infrarouge et Raman (REY LAFON *et al.* 1971), des résultats cristallographiques et notamment de l'interpréta-

tion de l'agitation thermique anisotrope des atomes par la méthode T.L.S de SCHOMAKER et TRUEBLOOD :

- la molécule n'est pas rigide;

- le cycle est notablement déformable (vibrations internes de basses fréquences);

- les groupements nitramines sont animés de mouvements de libration autour des liaisons N-N. Les fréquences correspondantes sont cependant relativement élevées (Tableau 9) ce qui doit être relié à un empêchement à la rotation des NO_2, dû à la proximité des hydrogènes des groupements méthylènes en α , au caractère de double liaison plus ou moins accentué de N-N (cf. chapître I-1) et aux actions intermoléculaires. REY LAFON *et al.* calculent de ce fait une barrière de potentiel élevée pour ces mouvements, soit 30 kcal/mole;

- les fréquences des vibrations externes de translation sont supérieures à celles de rotation ce qui milite en faveur de molécules en interaction forte dans le cristal (REY LAFON *et al.* 1971). Nous avons montré, au chapître I-2, qu'il en est bien ainsi.

I-4 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DILATATION THERMIQUE LINEAIRE DE L'HEXOCENE ENTRE -170 C et +175 C PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

I-4-1 INTRODUCTION

Nous avions envisagé de mesurer la structure de l'hexogène à plusieurs températures comprises entre -170 C et son point de fusion (201,5C) afin d'étudier les déformations éventuelles des molécules et les variations des distances intermoléculaires en relation avec la dilatation et l'agitation thermique, mais ce travail n'a pu être mené à bien pour des raisons techniques.

Cependant, un certain nombre d'études, en cours ou prévues, sur l'hexogène et l'octogène, ont nécessité la mise au point d'un appareillage de montée et descente en température adapté à un diffractomètre de poudre. Ce montage nous a permis de mesurer les coefficients de dilatation de l'hexogène, résultat interprétable seulement de façon qualitative en termes d'agitation thermique des molécules puisque, à ce jour, seule la structure cristalline à température ordinaire a été mesurée

I-4-2 METHODE

Les méthodes expérimentales les plus classiques sont :

- la combinaison de la variation des angles interfaciaux et de la dilatation volumique d'un monocristal;
- la mesure (généralement interferométrique des variations d'épaisseur d'une lame cristalline;
- la mesure des variations des angles de diffraction de rayons X sur un monocristal orienté ou sur une poudre.

La première méthode demande l'emploi de monocristaux assez gros et présentant des facettes cristallines bien développées.

La seconde demande une préparation délicate de l'échantillon surtout dans le cas de cristaux organiques puisqu'il faut tailler plusieurs lames à faces parallèles correctement orientées et présentant un poli optique.

La diffraction des rayons X ne dépend que de la nature et de la distribution des atomes dans la maille cristalline; on peut donc opérer sur de très petits monocristaux ou sur de la poudre. On voit que seule cette méthode est applicable aux composés organiques car ils sont généralement très difficiles à obtenir sous forme de gros monocristaux et non moins difficiles à tailler. Ajoutons que dans le cas de l'hexogène il est particulièrement intéressant de n'avoir à utiliser que peu de matière du fait de ses propriétés explosives.

Dans notre travail nous avons utilisé un diffractomètre de poudre Sécasi, équipé d'un système de réfrigération et de chauffage (-170 C à +200 C) réalisé au laboratoire et monté sur un générateur de rayons X à anticathode de cuivre à foyer linéaire.

On mesure donc la variation des angles $\Theta_{hk\ell}$ de diffraction, due à la variation des distances entre plans réticulaires en fonction de la température.

Pour cela, sur le spectre de diffraction obtenu à température ordinaire on choisit le maximum de raies suffisamment faciles à pointer, indexables sans ambiguïté et correspondant à un angle de diffraction aussi grand que possible.

En effet le calcul d'incertitude montre que l'erreur est minimale pour un angle Θ de 90° :

$$\frac{\delta d}{d} = \delta\,\Theta\,\mathrm{cotg}\,\Theta$$

Θ angle de Bragg
d distance réticulaire correspondante

L'erreur sur λ est considérée comme négligeable.

Malheureusement, dans le cas des cristaux organiques, les spectres de poudre ne présentent plus de pics mesurables au delà de 20° (en θ) et bien avant cette valeur, l'indexation peut déjà être incertaine.

En fait, on ne perd pas trop de précision à condition de pointer un maximum de raies lointaines sur chacun des spectres réalisés aux diverses températures choisies et de faire un affinement par une méthode de moindres carrés, à partir des paramètres déjà connus, sur toutes les raies mesurées.

L'hexogène cristallise dans le système orthorhombique ce qui implique que les axes cristallographiques sont aussi les axes principaux de l'ellipsoïde de dilatation thermique. La connaissance des paramètres a b c de la maille cristalline aux diverses températures donne donc directement les coefficients de dilatation linéaire dans les directions principales.

I-4-3 APPAREILLAGE

Le montage décrit ci-dessous a été réalisé au laboratoire. C'est un appareil simple, utilisable entre -170 C et + 200 C et ne demandant que très peu de modifications du diffractomètre.

La méthode de réfrigération et de chauffage par jet gazeux a été choisie car elle est facile à mettre en oeuvre et assure une bonne homogénéité de la température.

- Pour les basses températures, le gaz caloporteur est produit par ébullition contrôlée d'azote liquide dans un cryostat.

- Pour les températures proches de l'ambiante, il s'avère plus simple et plus économique d'amener le gaz caloporteur à la température désirée par passage dans un générateur de froid adéquat.

- Les températures élevées s'obtiennent par préchauffage du gaz caloporteur dans un four électrique.

1°/ - Basses températures (Figure 15a)

Les principales difficultés à surmonter sont la protection de l'échantillon contre le givrage et l'obtention d'un écoulement gazeux régulier et autant que possible laminaire.

Pour avoir un fonctionnement continu de longue durée et un débit uniforme d'azote gazeux, on doit dissocier le réservoir principal d'azote liquide (standard, interchangeable et de grande capacité) et le cryostat dans lequel s'effectue l'évaporation. L'alimentation de ce cryostat sera donc automatique, le niveau étant maintenu constant pour obtenir une bonne stabilité du débit et de la température du gaz.

- Dispositif d'alimentation en azote liquide

Une canne de transfert, en acier inoxydable à double paroi , plonge dans le réservoir principal de cinquante litres et est fixée au col de celui-ci par un manchon qui reçoit aussi l'arrivée d'air comprimé sec, nécessaire au transvasement du liquide cryogénique.

Quand le système de régulation du niveau du cryostat demande le transfert, une électrovanne placée sur l'arrivée d'air comprimé met le réservoir sous pression (0,3 bar environ), puis, lorsque le remplissage est terminé, le ramène à la pression atmosphérique.

- Le cryostat

C'est un récipient de 2,5 ℓ en pyrex simple paroi traversé par un tube simple paroi portant un rodage à sa partie inférieure. A cet endroit s'ajuste la canne "Dewar" portant les résistances de régulation et de réchauffage. L'étanchéité du couvercle est assurée par un joint en caoutchouc enduit de graisse de silicone. Ce couvercle porte toutes les connections électriques, les supports de sonde et de résistance et permet ainsi un démontage aisé.

L'isolation thermique est simplement réalisée par une épaisseur de polystyrène expansé, car il faudra encore apporter des calories par effet Joule afin d'activer l'ébullition du liquide cryogénique.

L'azote liquide provenant de la canne de transfert tombe dans un entonnoir en pyrex, double paroi à sa partie supérieure, et qui plonge jusqu'au voisinage du fond du récipient. La détection du niveau est réalisée par un ensemble de sondes à résistance de carbone. Une première sonde commande l'arrêt général, si le niveau d'azote liquide est insuffisant. Une deuxième sonde commande le transfert d'azote liquide, en agissant sur l'électrovanne placée sur l'arrivée d'air comprimé, et maintient le niveau à peu près constant ($\pm$ 1 cm).

Le gaz froid descend dans le tube central sous l'action de la pression interne du cryostat et passe dans la canne Dewar où il rencontre les résistances de chauffage et de régulation.

On remarque que la moitié de la canne Dewar est libre de tout support de résistance ou de thermocouple, ce qui favorise un écoulement laminaire des gaz.

- Le four

Il se monte directement sur le diffractomètre à la place de la broche porte-échantillon et de son guide, délimite un petit volume porté à la température souhaitée et exempt de givrage; il protège le reste de l'appareillage des variations de température.

La partie supérieure est amovible afin que l'on puisse accéder à l'échantillon et possède une fente par laquelle passent les rayons X et s'échappe le gaz.

La partie inférieure est solidaire de la broche porte-échantillon, réalisée en acier, et se trouve couplée mécaniquement avec le diffractomètre par l'intermédiaire d'une pièce qui permet le réglage de l'orientation de l'échantillon. Elle porte aussi un thermocouple chromel-alumel qui vient en contact direct avec l'échantillon.

Le volume intérieur du four est réduit par l'adjonction d'un cylindre creux en polystyrène expansé, ajusté suffisamment lache pour que le gaz froid puisse s'échapper librement à son pourtour en léchant les parois du four. De ce fait, on ne note aucune formation de givre.

On remarque que la disposition de la canne Dewar par rapport au four évite tout givrage à son extrémité. On peut lui ajouter une petitecollerette en plastique souple chargée d'arrêter les goutelettes de condensation .

- Régulation de la température

Actuellement nous utilisons un enregistreur Philips avec régulation en tout ou peu.

- L'échantillon

Pour le montage à basse température, nous préparons une pâte constituée par un mélange d'hexogène, de quartz (étalon interne) et d'un peu de Nujol. Cette pâte est très facile à déposer sur un petit support en aluminium de 2 x 1 cm. On obtient ainsi une surface bien plane que les montées et descentes successives en température n'affectent pas.

- Caractéristiques d'utilisations

Vers -170 C la consommation moyenne en azote liquide est de 4 à 5 litres/heure. Mais elle diminue rapidement si on augmente la température.

Cette consommation élevée en azote liquide est due à la masse relativement importante du support de l'échantillon à refroidir, ce qui exige une veine gazeuse d'assez forte section.

Nous avons pu atteindre ainsi une température de -185 C dans des cas favorables. La régulation assure mieux que ± 2 C à -170 C sur toute la surface utile de l'échantillon; cette performance serait sans doute nettement améliorée par l'emploi d'une régulation proportionnelle.

2°/ - Températures comprises entre -5 C et l'ambiante

L'utilisation de l'azote liquide ne semble pas très rationnelle pour atteindre de telles températures et nécessite la manutention des réservoirs d'azote liquide pour peu que les mesures soient de longue durée.

On utilisera donc un cryostat dont la tête réfrigérante est enfoncée dans un cylindre creux en laiton présentant, sur sa face interne, un filetage à quatre filets et entouré de polystyrène expansé. Le gaz caloporteur, préalablement déssèché, passe dans les filets et se refroidit au contact de la tête réfrigérante et du cylindre de laiton, puis va dans la canne Dewar équipée d'une résistance de régulation.

3°/ - Températures comprises entre l'ambiante et +200 C (Figure 15b)

Le gaz caloporteur est préchauffé dans un four électrique puis envoyé dans la canne Dewar équipée d'une résistance de chauffage d'appoint et de régulation. Cette dernière résistance peut suffire si on ne veut pas dépasser 50 C au dessus de l'ambiante

I-4-4 MESURE DES COEFFICIENTS DE DILATATION DE L'HEXOGENE

La précision intrinsèque du diffractomètre est inférieure à ± 0,0025° en θ mais le positionnement de la plaquette porte-échantillon introduit une erreur beaucoup plus importante. Remarquons que dans notre cas, on doit tenir compte de la déformation ou du déplacement du porte-échantillon sous l'action de la température.

MONTAGE BASSE TEMPERATURE

1 - Canne de transfert

2 - Entonnoir pyrex double parois

3 - Couvercle portant tout le système électrique

4 - Joint en caoutchouc

5 - Polystyrène expensé

6 - Protection en lucoflex

7 - Tube de sortie des gaz froids

8 - Sonde de régulation de niveau

9 - Sonde de sécurité (niveau minimum)

10 - Résistance d'ébullition

11 - Rodage

12 - Résistance de préchauffage

13 - Résistance de régulation

14 - Canne Dewar

15 - Four à circulation d'eau : partie supérieure amovible afin d'accéder à l'échantillon

16 - Partie inférieure fixe, solidaire du diffractomètre par l'intermédiaire de 17.

17 - Broche porte-échantillon

18 - Thermocouple

19 - Porte-échantillon

20 - Aimant

21 - Téton de positionnement du porte-échantillon

22 - Pièce solidaire de l'axe d'entraînement du diffractomètre et permettant le positionnement de l'échantillon aux R.X. par l'intermédiaire de 21.

23 - Joint torique

24 - Le garnissage en polystyrène du four n'est pas représenté.

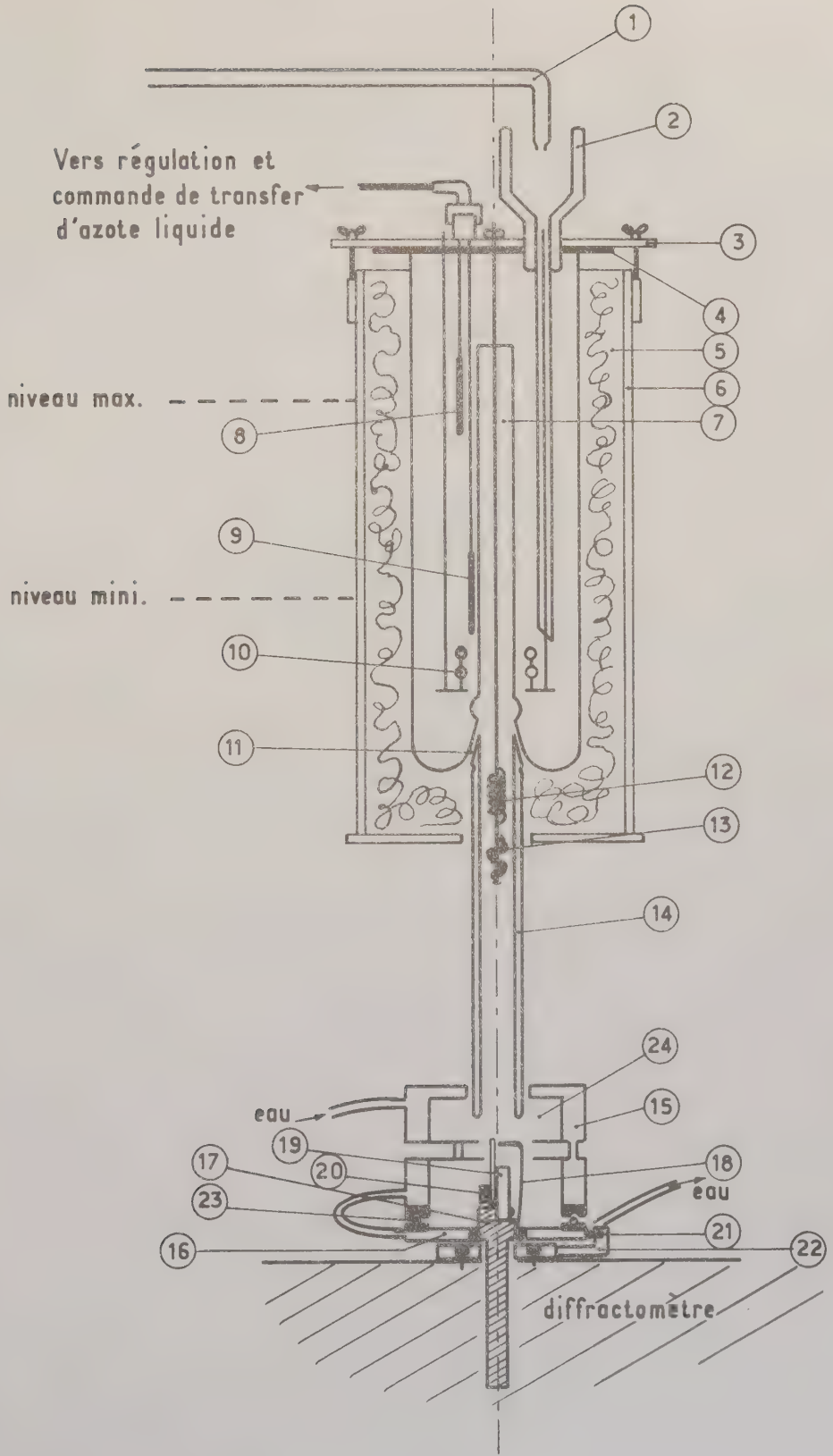


FIGURE 15 a : Montage "basses températures"

MONTAGE "HAUTES TEMPERATURES" (200 C)

1 - Résistance d'appoint (facultative)

2 - Résistance de régulation

3 - Canne Dewar

4 - Four (déjà décrit)

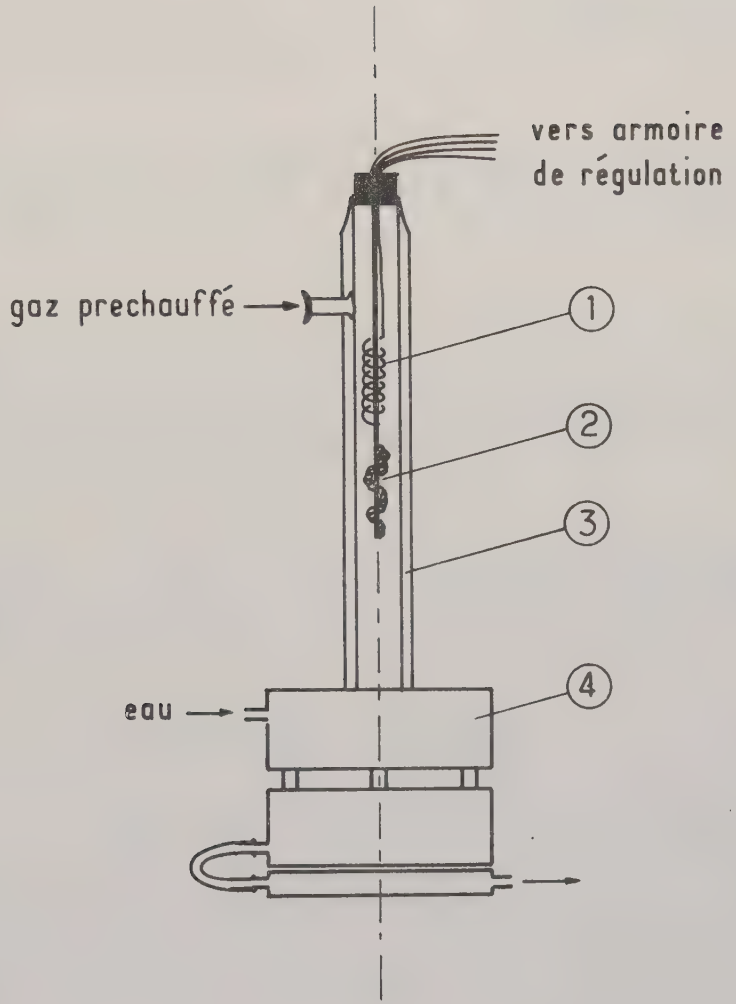


FIGURE 15 b : Montage "hautes températures" (200 C)

De bonnes mesures ne pourront donc être obtenues qu'à la condition d'utiliser un étalon interne. A cet usage nous avons choisi le quartz car ses premières raies correspondent à des angles de diffraction suffisamment petits et parce que ses paramètres sont connus avec une précision suffisante.

$a = 4,9128 \pm 0,0005$ $c = 5,4045 \pm 0,0015$	à 18 C	Tables Internationales de Cristallographie

Cette technique permet dans les meilleurs cas, de mesurer les angles de diffraction à + 0,003° en θ, si on opère avec des vitesses de balayage très lentes (1/20°/mn en 2 θ), car les raies de l'hexogène sont fines.

Nous avons donc été amené à calculer la variation des paramètres et des angles de diffraction du quartz en fonction de la température et pour cela nous avons recherché les valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire publiées à ce jour pour ce minéral.

Très peu d'auteurs ont fait des mesures selon les deux directions principales et pour un domaine de température assez étendu. Finalement nous avons utilisé les valeurs données par G.MAYER (1959).

Allongement suivant Ox

t°C	-252	-192	-100	30	355	500	525	564	574⁻	574⁺	520	600
$\frac{\ell_t - \ell_o}{\ell_o} 10^5$	-222	-195	-118	42	634	1047	1160	1390	1499	1689	1710	1708

transition α-β

Allongement suivant Oz

t°C	-252	-192	-100	30	200	408	504	565	574⁻	574⁺	580	600
$\frac{\ell_t - \ell_o}{\ell_o} 10^5$	-110	- 98	- 61	22	180	445	625	825	890	1000	1005	1010

transition α- β

Ces points expérimentaux ne sont pas utilisables tels quels dans un programme de calcul par ordinateur. Nous avons donc entrepris de trouver un paramétrage à l'aide de la méthode des moindres carrés.

Le paramétrage que l'on utilise le plus souvent est de la forme :

$$\ell_t = \ell_o (1 + At + Bt^2 + Ct^3)$$

On trouve (Figure 16a) :

-250 à +574 C	A	B	C
selon Ox	$11.168\ 10^{-6}$	$10.952\ 10^{-9}$	$22.852\ 10^{-12}$
selon Oz	$5.990\ 10^{-6}$	$7.403\ 10^{-9}$	$13.718\ 10^{-12}$

L'écart entre les courbes expérimentales et théoriques est assez important, le paramétrage en t^3 n'est donc pas satisfaisant pour un aussi large intervalle de température. Nous avons donc cherché un polynôme de degré plus élevé.

Nous avons finalement retenu les valeurs :

<u>selon Ox</u> (de -250 C à +574 C)

$$\ell = \ell_o (1 + 13.491\ 10^{-6} t + 20.535\ 10^{-9} t^2 - 43.749\ 10^{-12} t^3 - 30.205\ 10^{-14} t^4 + 12.487\ 10^{-16} t^5 + 24.337\ 10^{-19} t^6 - 13.071\ 10^{-21} t^7 + 12.303\ 10^{-24} t^8).$$

<u>selon Oz</u>

$$\ell = \ell_o (1 + 7{,}015\ 10^{-6} t + 17.895\ 10^{-9} t^2 - 6.685\ 10^{-12} t^3 - 33.941\ 10^{-14} t^4 + 7{,}429\ 10^{-16} t^5 + 28.301\ 10^{-19} t^6 - 10{,}585\ 10^{-21} t^7 + 0{,}907\ 10^{-24} t^8).$$

(Figure 16b)

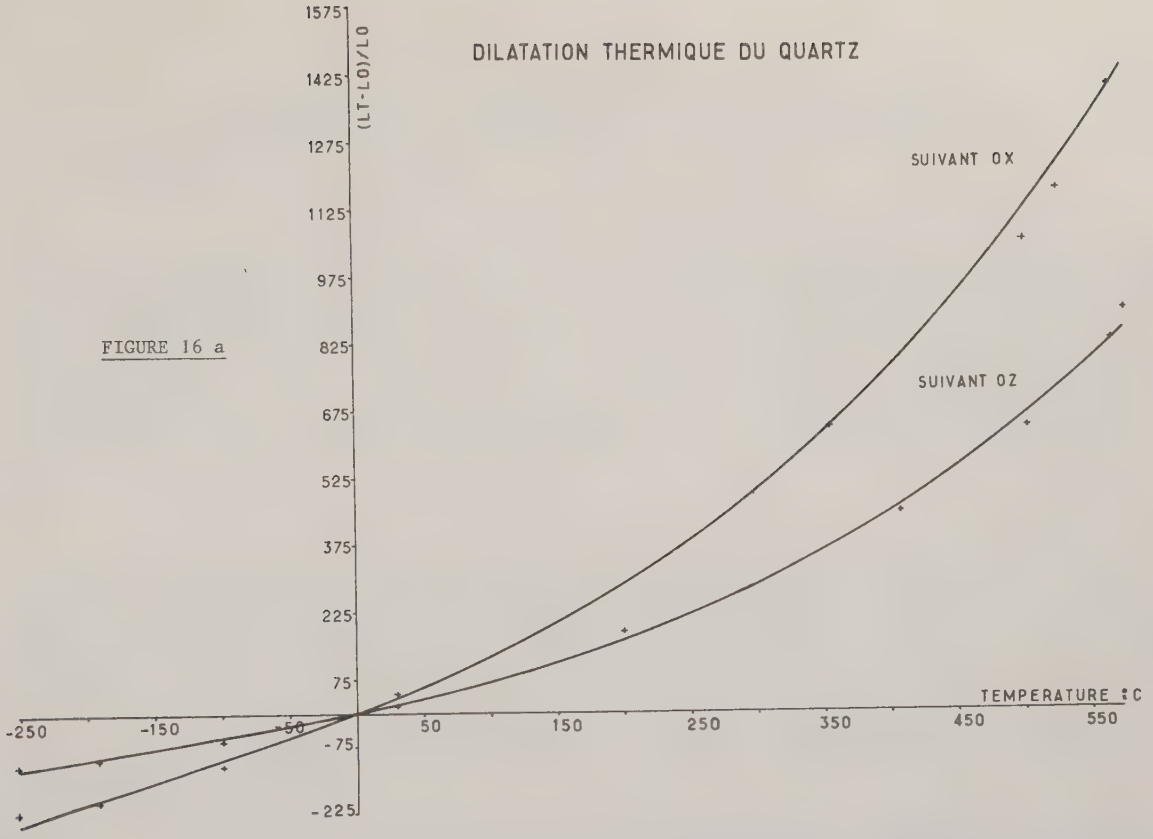


FIGURE 16 a

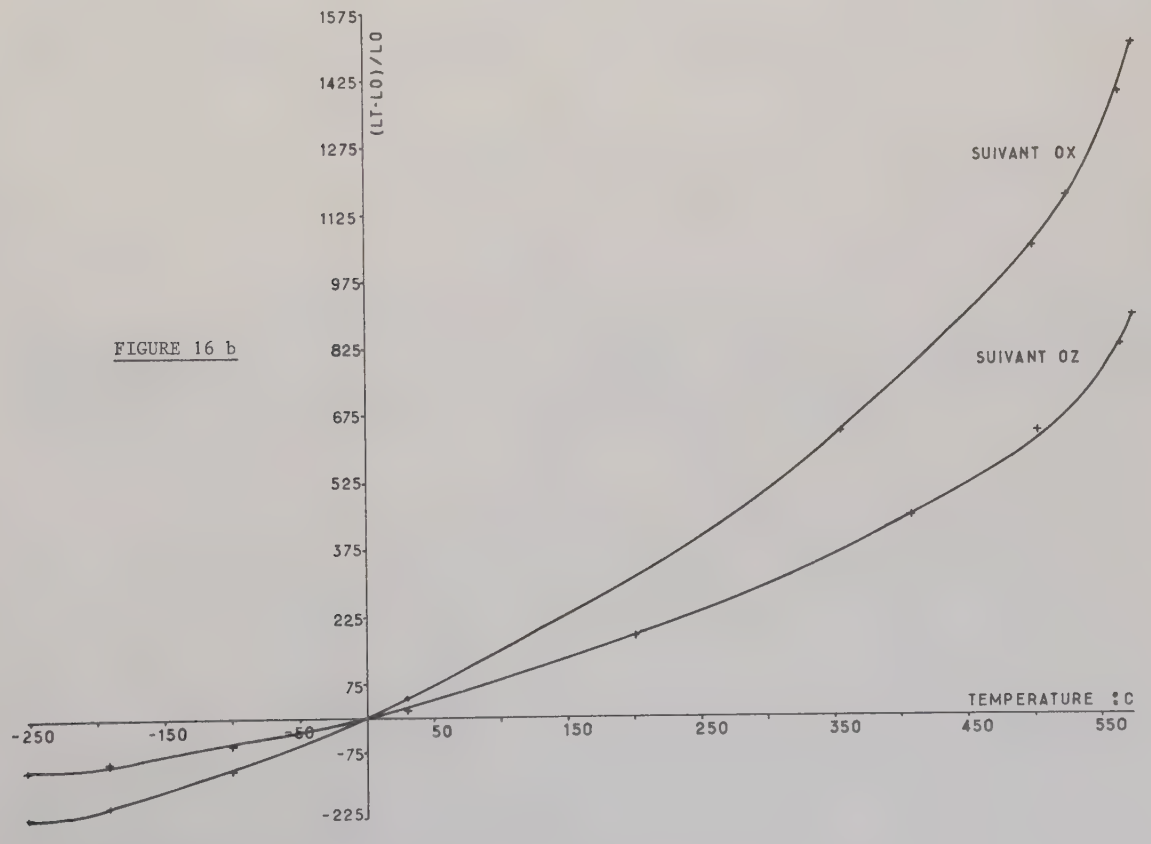


FIGURE 16 b

Ce paramétrage a ensuite été utilisé pour calculer les paramètres cristallins et les angles de diffraction $\Theta_{hk\ell}$, des raies du quartz pour les températures considérées.

Les raies des diagrammes de poudre de l'hexogène que nous avons obtenues, étant assez fines, nous avons fait intervenir une correction tenant compte du déplacement du sommet du pic sous l'influence de la raie $CuK\alpha_2$ par rapport à la position que l'on obtiendrait si on utilisait la radiation $CuK\alpha_1$ seule. Pour cela, nous avons utilisé les abaques établies au laboratoire par Yvette HAGET-BOUILLAUD et N.B.CHANH. On constate que la correction maximale à apporter est de 0,006° en 2 Θ, donc non négligeable.

Le pointage des pics de l'hexogène sur les spectres effectués entre -170 C et 0 C, d'une part, et +25 C et 200 C, d'autre part, nous a prouvé que le décalage systématique du zéro, évalué à partir de la mesure des raies du quartz, n'avait pas varié d'un spectre à l'autre, l'échantillon n'ayant pas été déplacé dans ces deux gammes de température.

Ceci vérifie, à posteriori, la bonne construction de notre broche porte-échantillon.

Nous avons ensuite utilisé le programme de STEWART (1965) pour affiner les paramètres de la maille cristalline de l'hexogène à partir des $\Theta_{hk\ell}$ mesurés pour chaque température. Les paramètres de départ sont ceux mesurés par HARRIS *et al.* (1959) à température ordinaire.

$a = 13,22$ Å
$b = 11,61$ Å
$c = 10,72$ Å

Les résultats de ces calculs (Tableaux page 116) permettent de tracer les courbes de variations thermique de a, b, c entre -158 C et 175 C (Figure 17), qui sont ensuite paramétrées (Tableau 12) avec un écart maximum entre valeurs observées et calculées de $\pm$ 0,004 Å.

de -158 C à 175 C

	$A \times 10^6$	$B \times 10^9$	$C \times 10^{12}$
a	16,79	9,75	23,46
b	59,39	50,14	-24,98
c	51,38	29,90	12,73

$$\ell = \ell_o (1 + At + Bt^2 + Ct^3)$$

Paramètres cristallins de l'hexogène en fonction de la température

Tableau 12

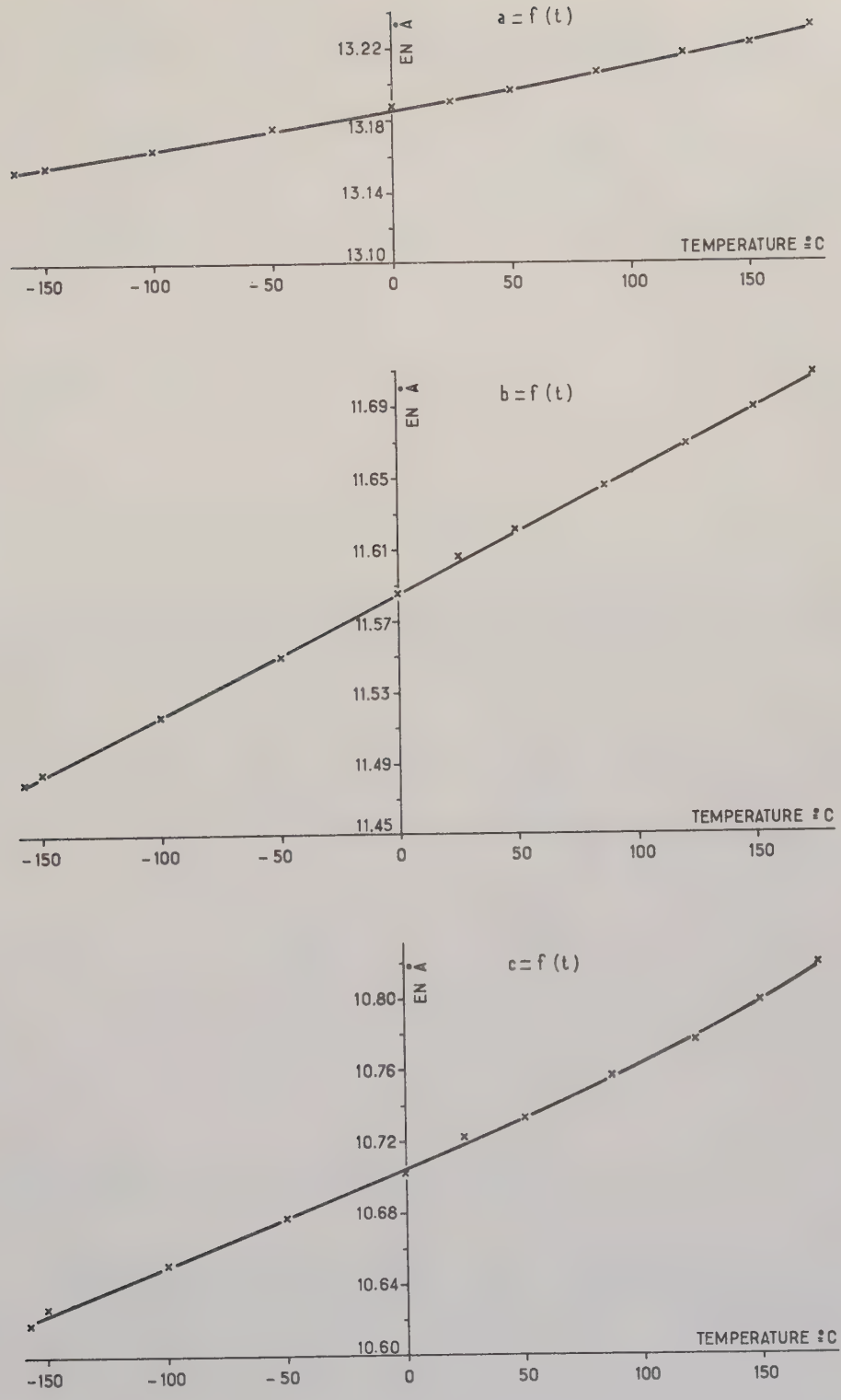


FIGURE 17 : Paramètres cristallins de l'hexogène en fonction de la température

En fait ces courbes peuvent être assimilées à des droites avec une bonne approximation. Les coefficients de dilatation thermique linéaire correspondants $\alpha(t)$.

$$\alpha(t) = \frac{1}{\ell_o}\left(\frac{\partial \ell_t}{\partial t}\right)$$

ℓ_o allongement à 0 C

ℓ_t allongement à la température t

sont donc pratiquement constants dans l'intervalle de température considéré et sont égaux à :

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_a = 17{,}4 \ 10^{-6} \\ \alpha_b = 58{,}9 \ 10^{-6} \\ \alpha_c = 54{,}3 \ 10^{-6} \end{array}\right\} \pm 0{,}2 \ 10^{-6} \quad (\text{deg.}^{-1}) \quad \text{de } -158 \text{ C à } +175 \text{ C}$$

$$\alpha \text{ volumique} = 13{,}1 \ 10^{-5} \quad (\text{deg.}^{-1})$$

Remarquons enfin, que par cette méthode, nous obtenons (tableau13) des paramètres a, b, c dont les valeurs sont comprises entre celles déterminées par HARRIS *et al.* (1959) et par Mc CRONE (1950)

25 C	Mc CRONE (1950)	HARRIS (1959)	ce travail
a	13,18 Å	13,22 Å	13,19 Å
b	11,61	11,61	11,61
c	10,72	10,72	10,72

Paramètres de l'hexogène à 25 C

Tableau 13

I-4-5 INTERPRETATION DE LA DILATATION THERMIQUE

Plusieurs auteurs ont donné une interprétation de la dilatation thermique de cristaux organiques en termes de variation de distances interatomiques et d'agitation thermique (HOSPITAL 1968, LONSDALE *et al.* 1966,..)

Ils ont montré que lorsque la température augmente :

- les longueurs de liaisons intra-moléculaires sont généralement peu affectées (*).

(*) Les longueurs de liaisons mesurées à plusieurs températures ne peuvent être comparées que si elles ont été corrigées de la rotation moléculaire.

- Les molécules subissent une légère réorientation dans la maille.
- la plupart des distances intermoléculaires augmentent.
- les amplitudes des mouvements d'agitation thermique des atomes augmentent mais de façon souvent très différente en fonction de leurs positions dans la molécule.

L'influence de ces mouvements se fait surtout sentir dans les directions des liaisons intermoléculaires les plus fortes. Globalement, les effets s'ajoutent dans la direction de dilatation maximum et se retranchent plus ou moins dans les autres directions.

Pour l'hexogène, seule la structure à température ordinaire a été mesurée et nous ne connaissons donc pas les variations relatives des amplitudes des vibrations d'agitation thermique des atomes, en fonction de la température.

Cependant nous savons, d'une part, que les groupements nitramines axiaux d'une même molécule se repoussent et s'écartent donc sous l'action d'une élévation de la température; d'autre part, que l'étude de l'organisation de la structure cristalline (Chapitre I-2) montre des proximités faibles entre groupements $N_A - N_B O_2$ de molécules voisines et notamment des contacts étroits $N_A - N'_B$ et $N_B - N'_A$, dans des directions presque parallèles aux bissectrices des axes [010] et [001] (Figure 8).

En l'absence d'autres données sur la modification de l'arrangement cristallin en fonction de la température, il est donc peut-être possible d'expliquer la forte dilatation thermique observée pour le plan (100), par l'écartement des groupements nitramines axiaux des molécules. Ceci provoquerait, en effet, une augmentation simultanée de la longueur (direction [001]) et de la largeur (direction [010]) des enchainements représentés à la Figure 9a (§ I-2-3).

DEUXIEME PARTIE

ETAT LIBRE OU EN SOLUTION

DETERMINATION DE LA CONFORMATION DE LA MOLECULE D'HEXOGENE

II ETAT LIBRE OU EN SOLUTION

DETERMINATION DE LA CONFORMATION DE LA MOLECULE D'HEXOGENE

II-1 CALCULS THEORIQUES

II-1-1 Introduction

Une première tentative de détermination de la conformation de la molécule d'hexogène en solution est due à ORLOFF *et al.* (1970). Ces auteurs ont calculé le spectre d'absorption dans l'ultra-violet correspondant à quatre conformations possibles.

Afin de préciser plus complètement la conformation de cette molécule en solution, plusieurs chercheurs ont repris simultanément ce problème en utilisant des techniques diverses et complémentaires (FILHOL *et al.* 1971).

Pour notre part, nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux calculs théoriques d'énergie de conformation et de moments dipolaires par la méthode INDO.

II-1-2 Méthode INDO

C'est une méthode semi-empirique de combinaison linéaire des orbitales moléculaires faisant intervenir tous les électrons de valence de la molécule considérée ainsi que les répulsions entre noyaux (voir annexe II, page 111).

Ces approximations sont nombreuses et parfois très sommaires. Toutefois, on minimise leur effet en attribuant des valeurs numériques à un certain nombre d'intégrales de façon à ajuster les résultats des calculs théoriques aux données expérimentales dont on peut disposer. Pour la méthode INDO, les approximations et le paramétrage ont été définis par POPLE *et al.* (1967) et GORDON *et al.* (1968).

De ce fait, les seules données nécessaires au calcul sont les positions atomiques relatives à chaque conformation envisagée. Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur C.I.I. 10070 du Centre d'Etudes de Limeil à l'aide du programme Q.C.P.E. n° 144 modifié par MM. FAURENS et de FOUCAULT.

A cause de ces approximations trop sommaires intervenant dans les calculs, les méthodes semi-empiriques ne donnent des résultats satisfaisants qu'en valeur relative. Pour que ces derniers deviennent significatifs en valeur absolue, il faut effectuer les calculs non seulement sur la molécule étudiée mais aussi sur des composés homologues pour lesquels on dispose de données expérimentales.

Dans le cas présent, nous avons considéré la nitramine et la diméthylnitramine, leurs conformations à l'état gazeux et leurs moments dipolaires étant connus.

NITRAMINE $NH_2 - NO_2$

TYLER (1963) donne une description précise de la géométrie de cette molécule en phase vapeur (Figure 18), c'est-à-dire pratiquement à l'état libre, à partir de son spectre microonde.

Il indique un moment dipolaire $\mu = 3,57 \pm 0,05$ D voisin de celui déterminé par HUNTER et PARTINGTON (1933) pour la molécule en solution.

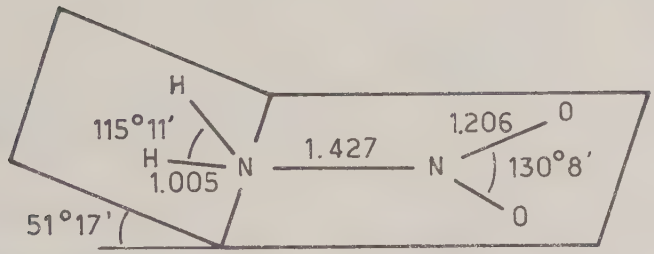


FIGURE 18 : NITRAMINE

DIMETHYLNITRAMINE

Par diffraction des électrons, BASTIANSEN (1950) a montré que la molécule de diméthylnitramine est plane en phase gazeuse et a précisé ses paramètres géométriques (Figure 19).

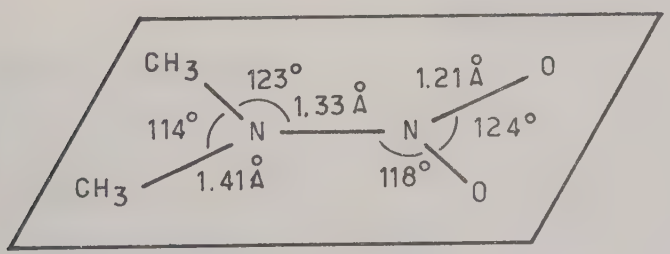


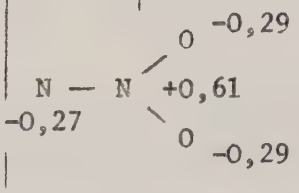
FIGURE 19 : DIMETHYLNITRAMINE

GEORGES et WRIGHT (1958) calculent pour cette molécule en solution dans le dioxanne à 20 C un moment dipolaire $\mu = 4,6$ D.

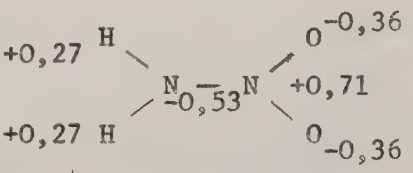
Résultats des calculs

Nous avons rassemblé dans le tableau 13 les diagrammes de charge relatifs aux molécules libres de nitramine et de diméthylnitramine et les valeurs, des énergies électroniques (Ee) et totales (Et), des moments dipolaires théoriques (μ), des premiers potentiels d'ionisation (P.I.), calculées par la méthode INDO ou publiées par STALS (1969).

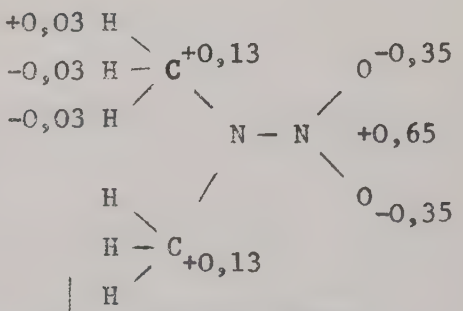
	μ (Debye)	P.I. (eV)	Ee (Kcal/mole)	Et	Densités de charges atomiques
		1 - NITRAMINE			
DONNEES EXPERIMENTALES					
Nitrométhane (1)	...	11,08			
Amines primaires et secondaires (1)	...	7,5 9,0			
en solution (2)	3,75				
Etat gazeux (3)	3,57±0,05				
VALEURS THEORIQUES					
VESCF(BJ)-MO(1)	2,3	11,26			
CNDO (1)	3,64	13,92			
INDO	3,18	16,22	-81144	-36200	
		2 - DIMETHYLNITRAMINE			
DONNEE. EXPERIMENTALE					
En solution dans le dioxane à 20C (4)	4,6				
VALEURS THEORIQUES					
VESCF (BJ)-MO	6,5	11,17			
CNDO (1)	6,89	13,20			
INDO	4,02	15,55	-137329	-45712	



Méthode VESCF (BJ)-MO (1)



Méthode INDO



Méthode INDO

Tableau 13

Comparaison des données expérimentales et des résultats des calculs théoriques pour la nitramine et la diméthylnitramine.

(1) STALS (1969)
(2) HUNTER et PARTINGTON (1933)
(3) TYLER (1963)
(4) GEORGES et WRIGHT (1958)

On constate que les valeurs des moments dipolaires théoriques calculées par la méthodeINDO nesont inférieures que de 10 à 15 % aux valeurs expérimentales correspondantes. Ce résultat est très satisfaisant si l'on en juge par les valeurs obtenues par STALS à l'aide des méthodes CNDO/2 et VESCF (BJ)-MO (tableau 13). Cependant il faut remarquer que nous n'avons pas utilisé rigoureusement les mêmes paramètres géométriques moléculaires que cet auteur.

Les diagrammes de distribution de charge mettent bien en évidence la présence de charges positives et négatives importantes sur les atomes d'azote et d'oxygène.

II-1-3 Application de la méthode INDO à la détermination de la conformation de la molécule d'hexogène en solution

Comparer les données expérimentales aux valeurs théoriques correspondantes calculées par la méthode INDO, n'a de sens que si l'on peut admettre que la molécule d'hexogène en solution est dans un état proche de l'état libre, c'est-à-dire s'il n'y a pas de corrélations de configuration (corrélations radiales ou de position et corrélations d'orientation), entre les molécules de soluté et de solvant. Nous verrons au paragraphe II-2-3 que cette hypothèse est justifiée.

II-1-3-1 Hypothèses et choix des paramètres

Il s'agit de définir les conformations compatibles avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

1 - L'étude des nitramines (Partie I) nous a apporté les renseignements suivants :

- Le cycle est de forme "chaise"
- Le groupement N-NO_2 est plan.
- La direction joignant les carbones en α du groupement N-NO_2 est parallèle au plan de ces derniers car la barrière d'énergie de rotation du groupement NO_2 autour de la liaison N-N, est très élevée.
- L'angle δ défini au chapitre I-1 (figure 2) peut être relié de façon empirique à la longueur de la liaison N-N (figure 7).

2 - L'étude des spectres Infrarouge et Raman (REY LAFON *et al.*1971) montre, qu'en solution, il n'existe qu'un seul isomère de rotation et que la molécule possède pratiquement une symétrie ternaire (C_{3v}), légèrement distordue cependant, au niveau des groupements nitramines. Ce dernier effet est toutefois suffisamment faible pour qu'on puisse le négliger en première approximation.

La figure 20 schématise la géométrie correspondante.

Dans ces conditions, on peut classer les paramètres géométriques en deux catégories :

- <u>paramètres constants</u> c'est-à-dire indépendants de δ.

Ils sont pris égaux à la moyenne des valeurs mesurées dans les différentes nitramines étudiées.

N-O = 1,21 ± 0,01 Å
C-N = 1,45 ± 0,02 Å
< ONO = 126 ± 2°
C-H = 1,09 Å
< HCH = 109°47
< NCN = 109°47

) Valeurs théoriques

Remarquons que ce dernier angle varie un peu en fonction de l'état d'hybridation des azotes cycliques mais nous ne disposons pas de données suffisantes pour établir une loi de variation empirique.

- <u>paramètres variables</u>

La longueur de la liaison N-N est reliée à l'angle δ par la relation empirique ci-dessous (Fig.7) :

$$d_{N-N} = f(\delta)$$

$$\cos \delta = \frac{\cos \widehat{C\,N\,C}}{\cos \frac{\widehat{C\,N\,C}}{2}} \qquad \widehat{C\text{-}N\text{-}C} = \widehat{N\text{-}N\text{-}C}$$

L'angle δ est donc la seule variable. On l'introduit dans un programme de calcul sur ordinateur qui donne les positions relatives des atomes, pour la conformation correspondante, répondant aux critères que nous venons d'exposer.

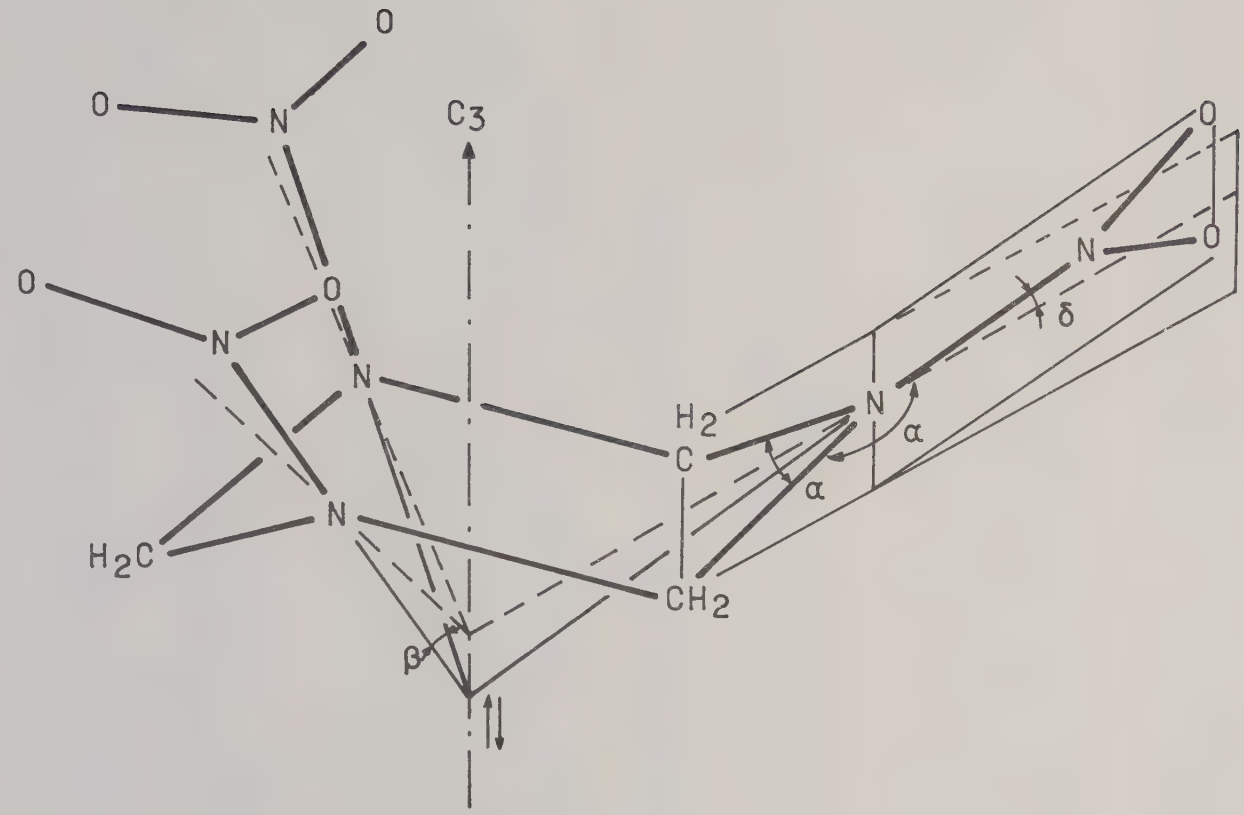


FIGURE 20 : Géométrie adoptée pour la molécule d'hexogène (symétrie C_{3v})

II-1-3-2 Résultats

Afin de clarifier la présentation des résultats nous admettrons que $\delta < 0°$ correspond à des conformations où les groupements $N-NO_2$ sont inclinés vers les positions axiales et $\delta > 0°$ à des conformations où les groupements $N-NO_2$ sont inclinés vers les positions équatoriales.

Les valeurs des énergies électroniques (Ee) et totales (Et), des moments dipolaires théoriques (μ), des premiers potentiels d'ionisation (P.I.) ainsi que les distributions de charges, calculées par la méthode INDO pour six conformations C_{3v} et pour les conformations observées dans le cristal et dans le complexe hexogène-sulfolane, sont reportées dans le tableau 14.

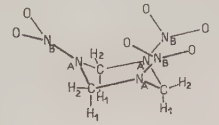
La courbe représentant la variation d'énergie totale Et de l'hexogène en fonction de l'angle d'hybridation δ des atomes d'azote cycliques (figure 21a) présente un minimum pour $\delta = 0°$.

Ce minimum est assez peu prononcé puisqu'une variation de l'angle δ de $\pm$ 10° ne correspond qu'à une augmentation d'énergie totale moléculaire de $\bar{2}$ Kcal/mole environ.

L'énergie totale de la conformation C_{3v} d'angle $\delta = 0°$ est inférieure respectivement de 22 et 27 Kcal/mole à celles calculées pour les conformations de l'hexogène observées dans le cristal et dans le complexe avec le sulfolane. Par contre ORLOFF *et al.* (1970) indiquent, dans le premier cas, une différence de 7 Kcal/mole seulement; mais comme ces auteurs ne précisent pas les valeurs des longueurs de liaisons et des angles de valence qu'ils ont utilisées, la comparaison avec nos résultats n'est pas directement possible.

Remarquons encore que, pour des valeurs symétriques de δ par rapport à la valeur $\delta = 0°$, l'énergie totale de la conformation correspondant à $\delta < 0°$ est toujours supérieure à l'énergie totale de la conformation correspondant à $\delta > 0°$ (figure 21a traits en pointillé). Ceci montre que la différence d'enthalpie libre $\Delta G = G_{axial} - G_{équatorial}$, entre l'isomère de rotation "axial" et l'isomère "équatorial", est positive, ce qui est en accord avec l'existence d'une répulsion notable entre groupements nitramines "axiaux" (STALS 1969).

La courbe donnant la variation du moment dipolaire, calculé par la méthode INDO, pour les conformations C_{3v} en fonction de l'angle δ (figure 21b) montre bien qu'une faible variation de la position des groupements nitramines influe notablement sur la valeur calculée.

Paramètres géométriques				Méthode INDO					Méthode CNDO/2 (2)	
δ (degré)	N-N (1) (Å)	α (degré)	β (degré)	Ec (kcal/mole)	Et (kcal/mole)	μ (Debye)	P.I. (ev)	Densités de charges atomiques	μ (Debye)	Et (kcal/mole)
54,74	1,43	109,47	109,47	-49 99 73	-12 24 44	0,90	15,48		-	-
38,13	1,41	115	118,9	-49 58 06	-12 24 63	1,89	15,20		-	-
29,67	1,39	117	120	-49 59 17	-12 24 75	2,45	15,01		-	-
0°	1,32	120	100,2	-50 45 70	-12 24 89	5,48	14,61		4,96 (2)	- 12 99 58 (2)
-29,67	1,39	117	51,2	-52 25 36	-12 24 70	8,23	14,58		-	-
-38,13	1,41	115	34,3	-53 47 96	-12 24 56	8,74	14,73		-	-
-54,74	1,43	109,47	0	-	-	-	-		-	-
Conformation de la molécule d'hexogène dans le cristal (Tableau 4, Figure 1)				-51 44 32	-12 24 69	7,19	14,82		7,76	-12 99 51
Conformation observée dans le complexe hexogène-sulfolane (Figure 4)				-51 11 10	-12 24 63	6,44	14,83			

Atome	Charge INDO	Charge CNDO/2 (2)
N_A	-0,313	-0,170
N_B	+0,721	+0,573
O	-0,395	-0,329
C	+0,348	0,212
H_1	-0,015	-0,005
H_2	0,049	0,047

N_1	-0,334	N_{11}	0,710	O_{22}	-0,379	H_{22}	0,033
C_1	0,350	N_{21}	0,704	O_{31}	-0,366	H_{31}	-0,019
N_2	-0,324	N_{31}	0,699	O_{32}	-0,372	H_{32}	0,035
C_2	0,345	O_{11}	-0,382	H_{11}	-0,017		
N_3	-0,324	O_{12}	-0,386	H_{12}	0,038		
C_3	0,355	O_{21}	-0,363	H_{22}	-0,004		

TABLEAU 14

Molècule d'Hexogène

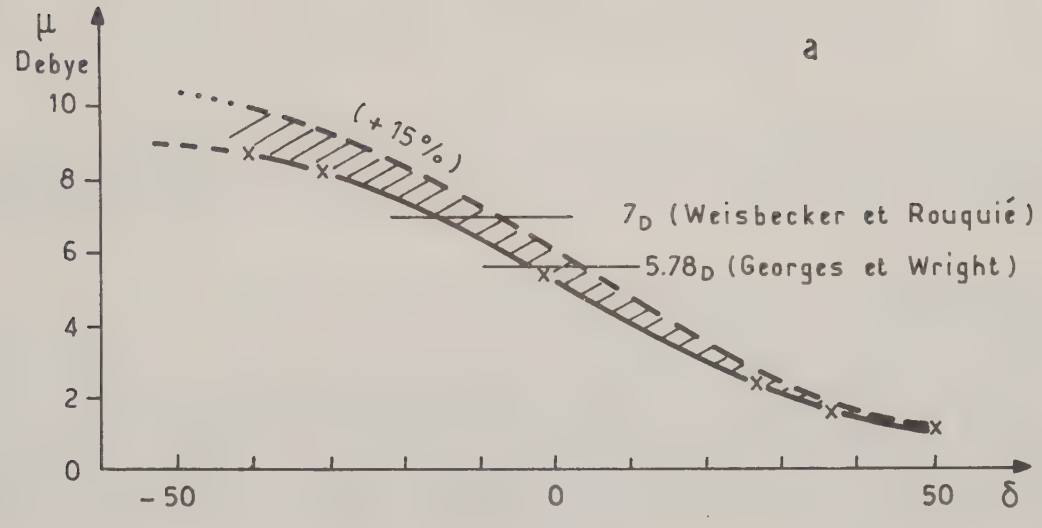
Résultats des calculs effectués par la méthode INDO

- pour les conformations C_{3v}, définies au paragraphe II-1-3-1, en fonction de l'angle
- pour les conformations observées dans le cristal et dans le complexe hexogène-sulfolane

---

(1) La courbe empirique (Figure 7) donnant la longueur de la liaison N-N en fonction de l'angle a été récemment un peu modifiée par l'adjonction des nouvelles valeurs relatives à l'Octogène β, mais ceci ne peut avoir d'influence notable sur nos conclusions.

(2) ORLOFF *et al.* ne précisent pas les valeurs des longueurs de liaisons et angles de valences considérées.



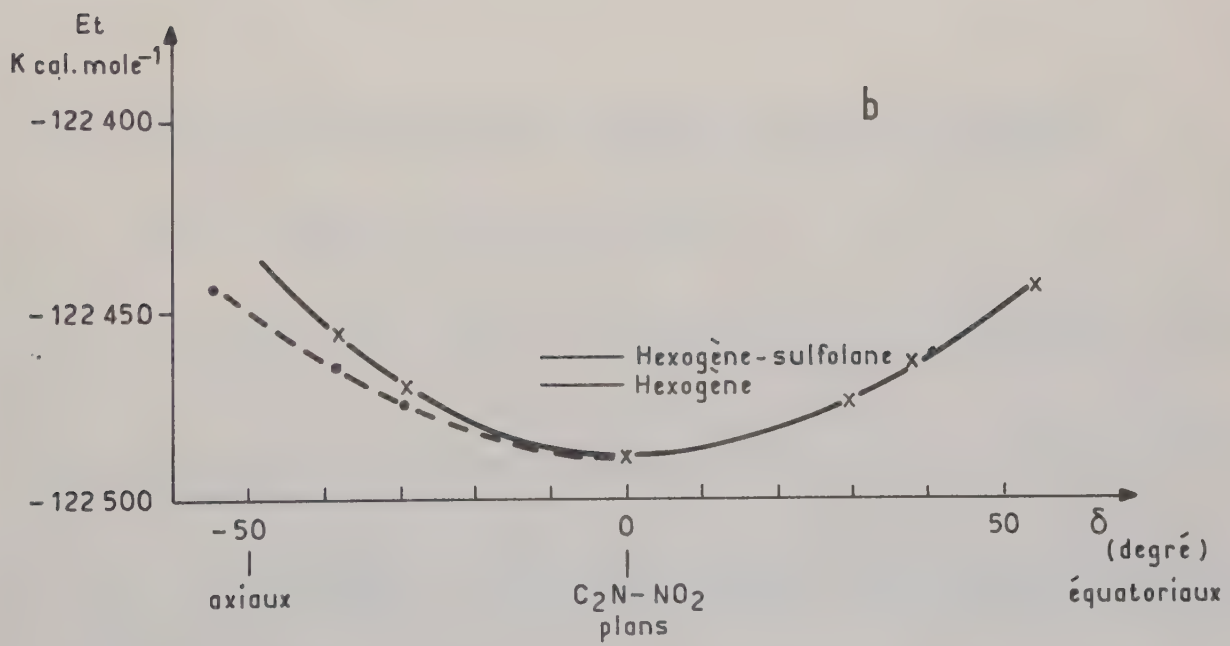


FIGURE 21 : Variation de l'énergie totale (Et) (Figure 21 a) et du moment dipolaire théorique (Figure 21 b) en fonction de l'angle δ

En effet le moment dipolaire partiel du groupement N-NO_2 est très élevé ($\mu_{sp^2 - NO_2}^{N}$ = 4,02 D GEORGES et WRIGHT) alors que le cycle apporte une contribution négligeable au moment dipolaire total.

Pour l'hexogène en solution dans le dioxanne, GEORGES et WRIGT (1958) indiquent un moment dipolaire de 5,78 D tandis que WEISBECKER *et al.* (1971) rapportent une valeur de 7 D dans le cas des solvants polaires.

Nos calculs par la méthode INDO, pour la conformation C_{3v} d'énergie minimale (δ = 0°), donnent une valeur théorique un peu plus faible μ = 5,48 D. Cependant nous avons vu (§ II-1-2) que pour la nitramine et la diméthylnitramine, la méthode INDO donne des résultats sous estimés de 10 à 15 %. Nous avons donc corrigé dans les mêmes proportions les valeurs reportées sur la courbe $\mu = f(\delta)$ (figure 21b courbe en pointillé). On obtient alors pour δ = 0° un moment dipolaire théorique dont la valeur est comprise entre celles obtenues expérimentalement :

$$5{,}78 \text{ D} < \mu_{\text{calculé}} < 7 \text{ D}$$

II-2 CONFRONTATION DES RESULTATS OBTENUS PAR DIVERSES TECHNIQUES

II-2-1 Spectres infrarouge et Raman

Comme nous l'avons vu au paragraphe II-1-3-1 la molécule d'hexogène en solution possède une conformation de symétrie pratiquement C_{3v}.

De plus l'étude de ces spectres (REY-LAFON *et al.* 1971) apporte les renseignements suivants :

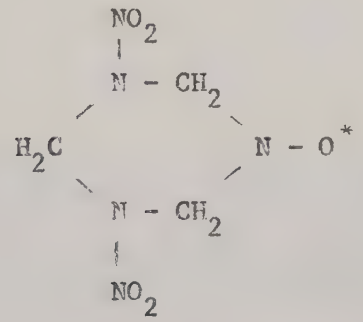
- les fréquences du groupement NO_2 de l'hexogène sont assez proches de celles d'un groupement NO_2 fixé à un noyau aromatique, comme le nitrobenzène.
- la fréquence de la vibration N-N (1200 cm^{-1}) suggère que la liaison N-N présente un certain caractère de double liaison.

Nous pouvons donc penser que la délocalisation électronique dans le groupement N-NO_2 de l'hexogène est assez importante et que de ce fait, l'état d'hybridation des atomes d'azote cycliques est assez proche d'une hybridation sp^2 (δ = 0°).

II-2-2 Spectre R.M.N.

A température ambiante et quel que soit le solvant utilisé, le spectre R.M.N. haute résolution de l'hexogène ne présente qu'une seule raie (PAVIOT et DUFOURCQ(1971), LAMBERTON *et al.*(1968)). Lorsqu'on fait croître la température de -75 C à +75 C on observe seulement une augmentation de la largeur de raie. Ceci est dû à l'interaction des protons avec les moments quadrupolaires des noyaux d'azote (LAMBERTON *et al.*(1968), ALLERHAND *et al.*(1966)). L'existence d'une raie unique dans l'intervalle de température étudié peut être expliquée soit par la planéité, soit par une interconversion rapide du cycle. Cette interprétation est à rapprocher des conclusions tirées d'une étude R.M.N. de dérivés de l'hexahydro 1.3.5 - s-triazine effectuée par LEHN *et al.* (1967), ces auteurs ont observé que l'interconversion subsiste à des températures d'autant plus basses que les substituants fixés sur les azotes cycliques sont plus lourds.

Par ailleurs DARNEZ et PAVIOT (1971) ont observé par R.P.E jusqu'à -30 C, l'équivalence des quatres protons dans le radical.



II-2-3 Diffusion Rayleigh dépolarisée

L'anisotropie optique moléculaire (γ^2) (RICHOUX 1971) de l'hexogène a été mesurée par ROUILLON (1968). Elle est pratiquement indépendante de la nature du solvant utilisé. Un résultat semblable a été récemment mis en évidence lors de la détermination des moments dipolaires (WEISBECKER et ROUQUIE 1970). On en déduit que les corrélations d'orientation entre les molécules de soluté et de solvant sont négligeables et que l'anisotropie optique moléculaire mesurée caractérise la molécule "libre".

On peut alors comparer cette valeur expérimentale aux valeurs calculées selon la théorie de la valence optique (FOULANI et CLEMENT 1969-1970) par combinaison tensorielle des anisotropies optiques des liaisons et groupes de liaisons qui constituent la molécule.

RICHOUX et CLEMENT (1971) ont effectué ces calculs pour les conformations C_{3v} dont la géométrie a été définie au paragraphe II-1-3-1.

Ils montrent que l'anisotropie optique moléculaire calculée varie très fortement en fonction de l'angle δ. Cette méthode devrait donc permettre de déterminer avec précision la position des groupements nitramines sur le cycle azoté. Cependant, pour traiter complètement le problème il faudrait connaître la position du dipole ponctuel caractérisant le groupement $N\text{-}NO_2$.

Pour pallier l'absence de données précises à ce sujet, ces auteurs considèrent successivement deux hypothèses de travail :

1 - Il y a interconversion de deux conformations légèrement différentes ($|\delta| \simeq 0°$).

L'étude des courbes donnant l'anisotropie optique moléculaire théorique en fonction de δ montre que dans ce cas, on aurait $\Delta G = G_{axial} - G_{équatorial}$ négatif, ce qui n'est pas en accord avec nos résultats (§ II-1-3-2).

2 - Il y a interconversion de deux conformations identiques ($\delta = 0°$). On montre alors qu'il y a accord entre $\gamma^2_{mesuré}$ et $\gamma^2_{théorique}$ si on place le doublet caractérisant $N\text{-}NO_2$ dans une position voisine de celles déduites des distributions de charges calculées par les méthodes INDO, CNDO ou VESCF (BJ)-MO (tableaux 13 et 14).

De plus, ces auteurs estiment que leurs résultats sont encore plus satisfaisants si on détruit la symétrie C_{3v} en faisant tourner les groupements NO_2 de 1 à 2° autour des liaisons N-N correspondantes, ce qui est en accord avec la légère distorsion observée par spectrométrie infrarouge et Raman (§ II-1-3-1).

C'est donc cette deuxième hypothèse que nous retiendrons.

II-3 CONCLUSION

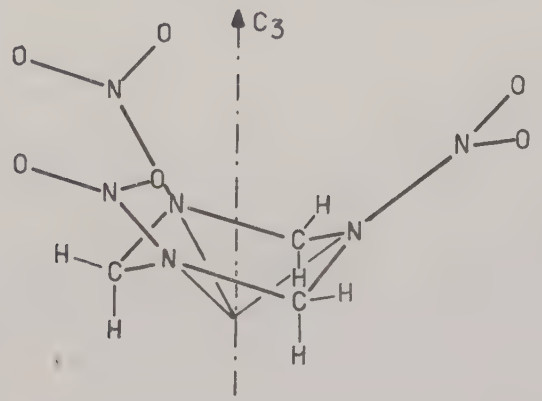
Les renseignements apportés par diverses techniques :

I.R., R.M.N. , D.R.D. et calculs théoriques, nous permettent de conclure que la conformation de la molécule d'hexogène en solution est de symétrie C_{3v}, avec une légère distorsion au niveau des groupements NO_2. Le cycle,

de forme "chaise", est en interconversion rapide et ses atomes d'azote sont hybridés sp^2. Les liaisons N-N sont courtes, environ 1,32 Å. La géométrie de cette conformation est schématisée dans le tableau 15.

Par ailleurs, cette conformation explique de manière satisfaisante les résultats obtenus par les techniques de spectroscopie U.V. (ORLOFF, 1970) et de moments dipolaires (GEORGES et WRIGHT 1958, WEISBECKER *et al.* 1971).

Les paramètres géométriques des groupements nitramines sont très différents de ceux rencontrés à l'état solide et complexé ainsi que le laissaient supposer la comparaison des géométries des groupements nitramines de diverses molécules (§ I-1) et l'étude de la cohésion du cristal d'hexogène (§ I-2). On peut donc penser que dans le cristal, l'action combinée des répulsions intramoléculaires et des attractions intermoléculaires entre groupements nitramines axiaux, mise en évidence par STALS (1969), est bien responsable de la déformation importante que subit la conformation de la molécule à l'état solide par rapport à sa conformation en solution.



liaison	longueur (Å)	angle	(degrés)	angle	(degrés)
C—H	1,09	HCN	109,54	δ	0
C—N	1,45	HCH	109,54	CNC	120
N—O	1,21	NCH	109,54	NNC	120
N—N	1,32	ONO	126		

TABLEAU 15 : Conformation de l'hexogène en solution (groupe de symétrie C_{3v})

C O N C L U S I O N

CONCLUSION

Dans le cadre d'une étude plus générale de l'hexogène, nous nous sommes préoccupé de préciser les caractéristiques géométriques de la molécule et leurs différences à l'état solide et à l'état dissous.

- Sur le solide nous avons effectué une comparaison de la conformation de la molécule d'hexogène avec celles d'autres molécules comportant des groupements nitramines secondaires et tertiaires, décrit l'arrangement de la structure cristalline afin de localiser les interactions moléculaires, interprété l'agitation thermique anisotrope atomique en termes de mouvements moléculaires et mesuré la dilatation thermique, ces deux derniers phénomènes étant liés entre eux.

- La conformation de la molécule d'hexogène en solution a été déterminée à l'aide de calculs théoriques d'énergie de conformation dont les résultats ont été comparés aux mesures effectuées par diverses méthodes expérimentales.

Cet ensemble de résultats montre que la molécule d'hexogène présente quelques caractéristiques remarquables. En effet, elle ne possède pas la même conformation à l'état solide et à l'état dissous et la déformation intervient essentiellement par le jeu d'une modification de la géométrie des azotes cycliques. Cette molécule se trouve être fortement contrainte dans le solide et tout particulièrement au niveau des groupements nitramines axiaux.

Il existe vraisemblement une relation étroite entre ces contraintes moléculaires et les propriétés explosives ou le comportement sous

irradiation de ce composé à l'état solide. Il serait donc intéressant d'interpréter l'anisotropie de ces propriétés à partir de la structure cristalline et des paramètres moléculaires de l'hexogène, et de poursuivre ce travail sur des molécules homologues (diméthylnitramine et octogène* par exemple).

Nous retiendrons également qu'une étude complète des vibrations de réseau à partir des résultats des spectroscopies infrarouge et Raman et de l'interprétation de l'agitation thermique anisotrope des atomes, permettrait de disposer de bases quantitatives alors que les études précédemment décrites ne donnent qu'une interprétation qualitative des propriétés moléculaires de l'hexogène. L'interprétation de l'agitation thermique dans les cristaux d'hexogène nécessiterait la détermination de la structure cristalline à plusieurs températures - ce qui n'a pu être fait au laboratoire pour des raisons techniques - et l'adaptation de la méthode de SCHOMAKER et TRUEBLOOD au cas des molécules "non rigides". Pour progresser dans cette dernière direction, nous pensons que l'on pourrait, d'une part, ne plus utiliser la méthode des moindres carrés pour ajuster les termes d'agitation thermique moléculaire calculés et les données de diffraction des Rayons X, mais plutôt, rechercher le plus grand terme moléculaire commun aux ellipsoïdes atomiques, et d'autre part, introduire dans les calculs les valeurs des amplitudes de vibration interne déduites du champ de force moléculaire déterminé à partir des données de spectroscopie infrarouge.

(*) On sait dès à présent que contrairement à ce qui a été observé pour l'hexogène, les forces de cohésion cristallines déforment principalement la molécule d'octogène β au niveau du cycle entier plutôt qu'au niveau des azotes cycliques.

ANNEXE I : OCTOGENE β

A N N E X E I

OCTOGENE β

INTRODUCTION

La structure cristalline de l'octogène β a été déterminée par diffraction des rayons X par EILAND et PEPINSKY (1955) puis affinée plus complètement par CADY *et al.* (1963). Ces derniers indiquent un coefficient de reliabilité final R = 0,13 pour 700 réflexions observées non nulles. Recemment CHOI et BOUTIN (1970) ont publié les résultats de la diffraction des neutrons avec R = 0,059 pour 545 $F_{hk\ell}$ observés non nuls.

Il nous a donc semblé intéressant de mesurer à nouveau la structure de l'Octogène β afin d'obtenir des résultats de diffraction de rayons X au moins aussi précis que ceux de diffraction des neutrons.

MESURES

L'octogène β nous a été fourni par la Poudrerie Nationale de Sorgues. Il est dissous dans l'acétone, reprécipité plusieurs fois, traité par le charbon actif, puis cristallisé dans l'acétonitrile.

Les mesures ont été effectuées sur un monocristal parfaitement transparent et présentant 3 dimensions a peu près identiques (100 μ) à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Siemens. 932 taches ont été observées.

L'affinement de la structure a été effectué avec le programme de AHMED modifié au laboratoire, en utilisant les paramètres cristallins déterminés par EILAND et PEPINSKY :

$$(a = 6,54 \quad , \quad b = 11,05 \quad , \quad c = 8,70 \text{ Å} \quad , \quad \beta = 124°3)$$

Les positions des hydrogènes ont été déterminées sur les fonctions différences et le R final est de 0,043.

Les coordonnées et les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes sont indiqués au tableau 16 .

DISCUSSION DES RESULTATS

Les écarts entre les positions atomiques (tableau 17 déterminées par CHOI et BOUTIN (1970) et les nôtres montrent un bon accord entre les résultats relatifs aux atomes lourds. Pour les atomes d'hydrogène, on observe des écarts plus importants mais il est certain que dans ce cas, la diffraction des rayons X est une technique de mesure beaucoup moins précise que la diffraction des neutrons.

N_1	0,012 Å	O_1	0,033 Å
N_2	0,007	O_2	0,016
N_3	0,006	O_3	0,017
N_4	0,007	O_4	0,025
C_1	0,022	H_1	0,08
C_2	0,008	H_2	0,14
		H_3	0,11
		H_4	0,10

Tableau 17

Ecart entre les positions atomiques déterminées par diffraction des Rayons X et par diffraction des neutrons.

	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
N_1	-5945 (3)	- 15 (2)	-2933 (2)	1643 (55)	568 (16)	1205 (34)	-420 (38)	1225 (74)	- 26 (49)
N_2	-3472 (3)	- 245 (2)	-2051 (2)	1416 (54)	480 (15)	1110 (33)	122 (35)	1120 (74)	- 19 (44)
N_3	- 199 (3)	1225 (1)	- 381 (2)	1694 (54)	371 (13)	992 (31)	-144 (33)	1512 (72)	37 (43)
N_4	-1085 (3)	2027 (2)	314 (2)	2432 (63)	383 (14)	1331 (35)	2 (35)	2323 (82)	212 (48)
C_1	-1954 (4)	659 (2)	-2178 (3)	1889 (67)	470 (17)	894 (35)	- 16 (39)	1398 (84)	-159 (54)
C_2	2445 (4)	1149 (2)	537 (3)	1705 (65)	457 (16)	1153 (38)	98 (42)	1665 (86)	- 29 (53)
O_1	-6922 (3)	718 (2)	-4220 (2)	2128 (56)	765 (16)	1372 (33)	227 (37)	614 (72)	457 (48)
O_2	-7018 (3)	- 604 (2)	-2387 (2)	2017 (54)	887 (17)	1972 (38)	-187 (41)	2624 (79)	-289 (49)
O_3	432 (3)	2470 (2)	1838 (2)	3085 (64)	702 (15)	1573 (34)	-989 (37)	2276 (81)	-222 (50)
O_4	-3333 (3)	2198 (1)	- 627 (2)	2251 (54)	684 (15)	1705 (34)	219 (37)	2238 (75)	897 (47)
H_1	-3089 (43)	1251 (22)	-3079 (32)						
H_2	- 939 (44)	276 (22)	-2610 (33)						
H_3	2699 (43)	904 (22)	- 446 (32)						
H_4	3193 (39)	1952 (20)	1067 (30)						

$$\exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}kl + \beta_{31}lh)$$

TABLEAU 16

Octogène β

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique ($\times 10^5$) avec leurs écarts-type

Les longueurs de liaison et les angles de valence (tableau 18, figure 22) sont en accord, dans les limites des écarts type correspondants, sauf pour les liaisons $N_1 - N_2$ et $N_4 - O_4$ pour lesquelles on observe, respectivement un écart de 0,014 et 0,025 A.

CONCLUSION

Nous sommes donc maintenant en possession de résultats de mesures précises, effectuées sur l'Octogène β par diffraction des neutrons et des rayons X. Il serait alors intéressant d'entreprendre une étude comparée de l'agitation thermique anisotrope des atomes déterminée par ces deux méthodes.

	(R.X.)	CHOI et BOUTIN (1970) (neutrons)	CADY et al.(1963) (R.X.)
$N_2 - C_1$	1.454 (2) Å	1.448 (7) Å	1.43 Å
$N_2 - C_2'$	1.479 (2)	1.471 (6)	1.45
$N_3 - C_1$	1.459 (2)	1.455 (6)	1.46
$N_3 - C_2$	1.441 (2)	1.437 (6)	1.43
$N_2 - N_1$	1.367 (2)	1.354 (5)	1.41
$N_3 - N_4$	1.371 (2)	1.373 (5)	1.37
$N_1 - O_1$	1.229 (2)	1.233 (8)	1.22
$N_1 - O_2$	1.231 (2)	1.222 (8)	1.23
$N_4 - O_3$	1.224 (2)	1.210 (8)	1.22
$N_4 - O_4$	1.229 (2)	1.204 (8)	1.22
$C_1 - H_1$	1.021 (27)	1.111 (14)	-
$C_1 - H_2$	0.968 (26)	1.091 (14)	-
$C_2 - H_3$	0.993 (24)	1.104 (15)	-
$C_2 - H_4$	0.996 (26)	1.095 (15)	-

Tableau 18 a Octogène β

Longueurs de liaison et écarts-type

	Ce travail (R.X.)	CHOI et BOUTIN (1970) (neutrons)
$O_1-N_1-O_2$	125.6 (.3)(°)	125.9 (.6) (°)
$N_2-N_1-O_1$	118.4 (.2)	118.0 (.5)
$N_2-N_1-O_2$	115.9 (.3)	116.1 (.5)
$N_1-N_2-C'_2$	115.1 (.3)	115.2 (.4)
$N_1-N_2-C_1$	118.2 (.3)	118.2 (.4)
$C_1-N_2-C'_2$	123.0 (.3)	122.4 (.4)
$N_2-C_1-N_3$	111.8 (.3)	113.5 (.4)
$N_2-C_1-H_1$	111.0 (2.0)	108.5 (.7)
$N_2-C_1-H_2$	106.0 (2.0)	109.8 (.7)
$N_3-C_1-H_1$	107.0 (2.0)	106.6 (.7)
$N_3-C_1-H_2$	111.0 (2.0)	111.8 (.7)
$H_1-C_1-H_2$	110.0 (2.0)	106.2 (.9)

	(R.X.)	(neutrons)
$O_3-N_4-O_4$	126.5 (.2)(°)	126.7 (.5) (°)
$N_3-N_4-O_3$	116.7 (.2)	115.9 (.5)
$N_3-N_4-O_4$	116.7 (.2)	117.4 (.5)
$N_4-N_3-C_1$	118.4 (.3)	117.4 (.4)
$N_4-N_3-C_2$	117.8 (.3)	118.2 (.4)
$C_1-N_3-C_2$	122.8 (.3)	123.8 (.4)
$N'_2-C_2-N_3$	109.5 (.3)	110.2 (.4)
$N_3-C_2-H_3$	106.0 (2.0)	107.3 (.8)
$N_3-C_2-H_3$	109.0 (2.0)	110.5 (.7)
$N'_2-C_2-H_4$	112.0 (2.0)	110.1 (.8)
$N'_2-C_2-H_3$	109.0 (2.0)	109.2 (.7)
$H_3-C_2-H_4$	111.0 (2.0)	109.6 (1.1)

Tableau 18b — Octogène β

Angles de valence et écarts - type

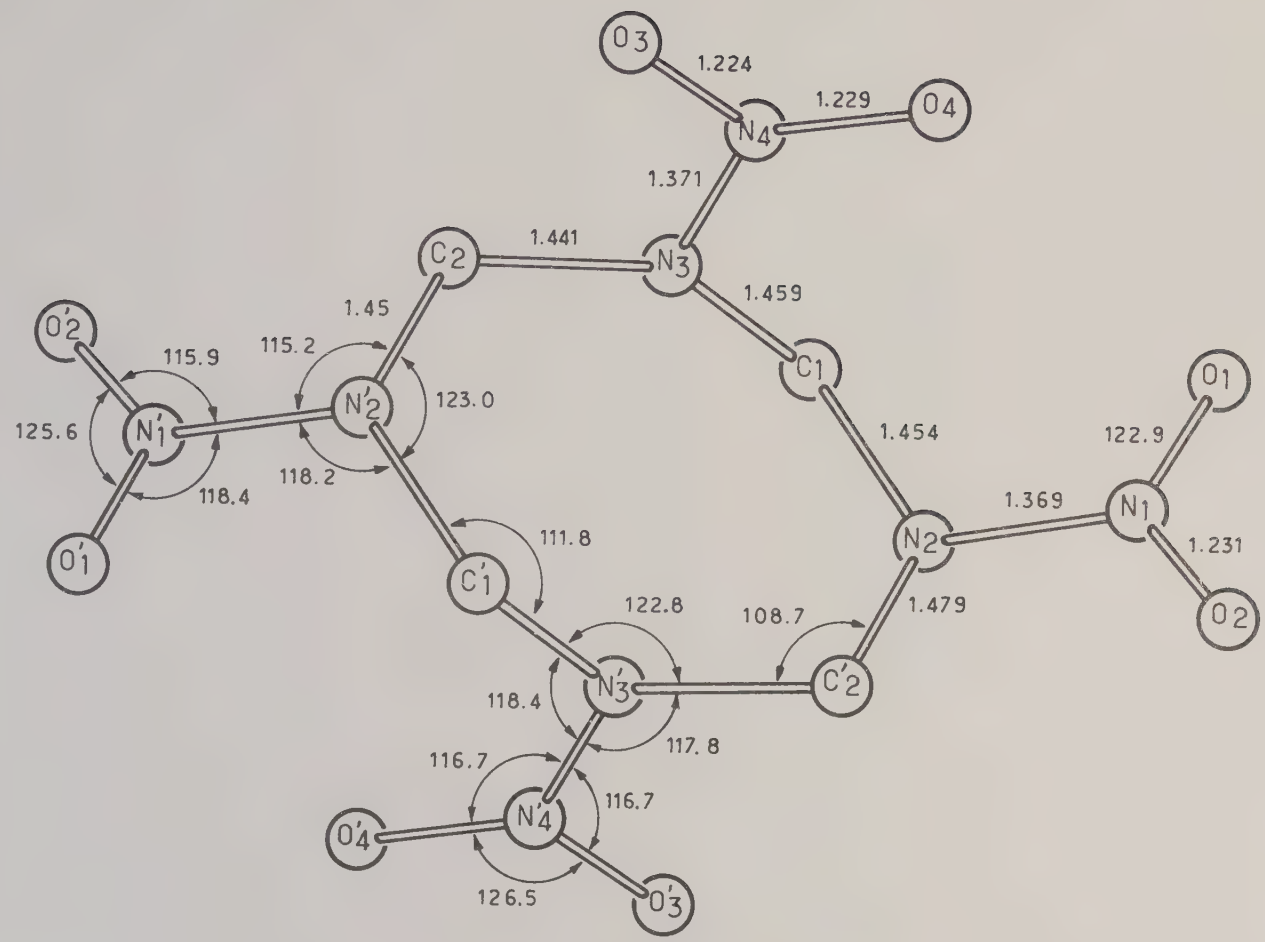


FIGURE 22 : OCTOGENE β - Longueurs de liaison (Å)
- Angles de valence (degré)

ANNEXE II : METHODE INDO

A N N E X E II

METHODE INDO

(Intermediate Neglect of Differential Overlap)

C'est une méthode utilisant celle du "champ auto-cohérent" de ROOTHAAN (LCAO-SCF) proposée par POPLE *et al.* (1967), permettant la détermination des orbitales moléculaires de tous les électrons de valence de la molécule considérée.

RAPPEL SUR LES METHODES LCAO-SCF (Linear Combination of Atomical Orbitals - Self Consistant Field)

L'énergie E d'une molécule placée dans un état stationnaire donné peut être calculée à l'aide de l'équation de SCHRODINGER (1).

$$(1) \qquad H\Psi = E\Psi$$

dans laquelle H est l'opérateur Hamiltonien du système de particules et Ψ représente la fonction d'onde moléculaire associée à l'état considéré.

L'approximation de BORN-OPPENHEIMER permet de séparer Ψ en deux parties, l'une relative aux noyaux des atomes et l'autre aux électrons. L'équation (1) ne comporte plus alors comme variables que les coordonnées des électrons tandis que les distances entre noyaux sont des constantes(paramètres).

L'orbitale moléculaire polyélectroniqueΨ n'est pas connue. On admet qu'on peut l'exprimer sous la forme d'un déterminant de SLATER faisant intervenir les orbitales moléculaires monoélectroniques ψ_i . On choisit de prendre ces dernières égales à une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ϕ_ν, c'est l'approximation L.C.A.O.

$$(2) \qquad \psi_i = \left(\sum_{\nu=1}^{\text{niveaux occupés}} C_{i\nu}\, \Phi_\nu \right)$$

$C_{i\nu}$ coefficient caractérise l'orbitale atomique ν

Compte tenu de ces approximations, pour obtenir E et Ψ (équation 1) qui sont les inconnues de notre problème, on est amené à utiliser le théorème des variations pour déterminer l'ensemble des fonctions d'ondes ψ_i qui conduisent à l'énergie E la plus basse.

Dans ces conditions E est donnée par l'expression (3) :

$$(3) \quad E = \sum_{i}^{\text{niveaux occupés}} \varepsilon_i$$

ε_i est l'énergie correspondant à chaque orbitale moléculaire monoélectronique ψ_i. On l'obtient en diagonalisant la matrice (4):

$$(4) \quad \left| F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right|$$

μ et ν désignent les orbitales atomiques

avec

$$(5) \quad S_{\mu\nu} = \langle \Phi_\nu \mid \Phi_\mu \rangle$$

intégrale de recouvrement de deux orbitales Φ_ν et Φ_μ localisées sur le même centre (atome) ou sur deux centres différents.

$$(6) \quad F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

$$(7) \quad H_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_M V_M \right] \Phi_\nu \, d\tau$$

$$(8) \quad G_{\mu\nu} = \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle \right]$$

avec

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i}^{\text{niveaux occupés}} C_{i\lambda} \, C_{i\sigma}$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \Phi_\mu(1) \Phi_\lambda(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_\nu(1) \Phi_\sigma(2) \, d\tau_1 d\tau_2$$

expressions dans lesquelles :

- $\frac{1}{2} \nabla^2$ est le Laplacien correspondant à l'énergie cinétique d'un électron
- V_M représente l'énergie potentielle d'un électron placé dans le champ du noyau M et des électrons des couches internes
- r_{12} est la distance entre les atomes 1 et 2
- $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ désignent les orbitales atomiques.

Précisons encore que les intégrales du type $\langle \mu\nu|\lambda\sigma \rangle$ sont à 1-2-3 ou 4 centres, c'est-à-dire que les orbitales Φ_μ, Φ_ν, Φ_λ et Φ_σ peuvent être localisées sur 1-2-3 ou 4 noyaux différents.

Le calcul de l'énergie E_i fait donc intervenir un nombre important de termes (équations 3 à 8). Les méthodes "semi-empiriques" font appel à de nombreuses approximations afin de réduire le volume des calculs. Toutefois, on minimise l'effet de ces dernières en attribuant des valeurs numériques à un certain nombre d'intégrales de façon à ajuster les résultats des calculs théoriques aux données expérimentales.

Parmi les méthodes semi-empiriques faisant intervenir tous les électrons de valence de la molécule considérée, celles désignées par les abréviations $CNDO/_1$, $CNDO/_2$, INDO, PNDDO sont les plus connues. Elles ne diffèrent que dans la nature des approximations et par le mode d'évaluation des paramètres empiriques. Elles ont fait l'objet d'une étude comparative (JAFFE, 1969) qui montre notamment que la méthode INDO est la plus satisfaisante en ce qui concerne la détermination des densités de charge, des moments dipolaires et des paramètres géométriques des molécules, mais semble par contre moins adaptée que la méthode CNDO, au calcul des spectres électroniques et des potentiels d'ionisation.

APPROXIMATION INTERVENANT DANS LA METHODE INDO

Nous rappellerons brièvement ici les approximations qui caractérisent la méthode INDO.

On fait l'approximation du Z.D.O. (recouvrement différentiel nul des orbitales) c'est-à-dire qu'on annule tous les produits $\Phi_\mu . \Phi_\nu$ sauf si Φ_μ et Φ_ν sont localisés sur des centres différents. Toutefois (approximation I.N.D.O.) on retient les intégrales d'échange monocentrique, c'est-à-dire que les intégrales du type $\langle \mu\nu|\nu\sigma \rangle$ sont prises en considération si Φ_μ , Φ_λ , Φ_ν et Φ_σ sont localisées sur le même centre.

Ceci se traduit par quatre approximations :

(1) Les intégrales de recouvrement $S_{\mu\nu}$ intervenant dans $\varepsilon_i S_{\mu\nu}$ (équation 4) sont telles que :

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \qquad \delta_{\mu\nu} \begin{cases} 0 \text{ si } \mu \neq \nu \\ 1 \text{ si } \mu = \nu \end{cases}$$

(2) Les intégrales à 2-3 et 4 centres du type $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$ sont prises égales à zéro sauf si $\mu = \lambda$ et $\nu = \sigma$. Dans ce dernier cas on prend :

$$\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle = \gamma_{AB} \qquad \text{si} \quad \mu \in A \quad \text{et} \quad \nu \in B$$

A et B désignant des noyaux différents. Les γ_{AB} sont donnés dans des tables.

Les termes de l'équation (7) sont calculés comme suit :

(3) $H_{\mu\mu}$ (coeur)* $= U_{\mu\mu} - \sum_{A \neq B} Z_B \ \gamma_{AB}$

(4) $H_{\mu\nu}$ (coeur) $\begin{cases} = \frac{1}{2} \left(\beta_A^\circ + \beta_B^\circ \right) S_{\mu\nu} & \text{si } \mu \in A \text{ et } \nu \in B \\ = 0 \text{ dans les autres cas} \end{cases}$

avec

$U_{\mu\mu}$	terme que l'on sait calculer
Z_B	charge nucléaire de l'atome B

Les β_A° et β_B° sont donnés dans des tables.

(*) "coeur" : atomes moins les électrons de valence (squelette).

T A B L E A U X

PARAMETRES CRISTALLINS DE L'HEXOGENE

EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

T A B L E A U X

DILATATION THERMIQUE

Affinement des paramètres cristallins de l'hexogène

T = -158 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
1 1 1	6,598	6,596	2
2 0 0	6,724	6,726	-2
2 1 0	7,758	7,758	0
0 0 2	8,336	8,342	-6
0 2 1	8,777	8,775	2
1 0 2	9,005	9,002	3
2 2 0	10,260	10,261	-1
2 2 1	11,088	11,089	-1
0 2 2	11,399	11,399	0
1 2 2	11,891	11,896	-5
3 2 2	15,332	15,334	-2
3 1 3	16,720	16,716	4

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,153 Å	0,004
b = 11,479 Å	0,004
c = 10,618 Å	0,002

T = -150 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
1 1 1	6,596	6,592	4
2 0 0	6,730	6,726	4
2 1 0	7,760	7,756	4
0 0 2	8,336	8,334	2
0 2 1	8,771	8,770	1
1 0 2	8,994	8,994	0
2 2 0	10,254	10,257	-3
2 0 2	10,740	10,740	0
2 2 1	11,082	11,084	-2
0 2 2	11,393	11,390	3
1 2 2	11,886	11,887	-1
1 3 1	12,812	12,810	2
3 1 2	13,728	13,734	-6
3 2 2	15,321	15,326	-5
4 2 0	15,658	15,659	-1
4 2 1	16,227	16,229	-2
2 2 3	16,320	16,322	-2
3 1 3	16,704	16,705	-1

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,154 Å	0,002
b = 11,485 Å	0,002
c = 10,628 Å	0,002

T = -100 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
1 1 1	6,582	6,579	3
2 0 0	6,721	6,720	1
2 1 0	7,748	7,746	2
0 0 2	8,316	8,316	0

T = -100 C (suite)

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
0 2 1	8,748	8,747	1
1 0 2	8,978	8,976	2
2 2 0	10,233	10,238	-5
2 0 2	10,721	10,722	-1
2 2 1	11,062	11,063	1
0 2 2	11,365	11,362	3
1 2 2	11,854	11,860	-6
1 3 1	12,778	12,778	0
3 1 2	13,709	13,714	-5
3 2 2	15,300	15,300	0
0 4 0	15,520	15,518	2
4 2 0	15,642	15,639	3
0 4 1	16,088	16,090	-2
4 2 1	16,206	16,207	-1
2 2 3	16,282	16,288	-6
3 1 3	16,676	16,677	-1

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,164 Å	0,002
b = 11,516 Å	0,001
c = 10,651 Å	0,002

T = -50 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
1 1 1	6,570	6,565	5
2 0 0	6,718	6,715	3
2 1 0	7,744	7,736	8
0 0 2	8,297	8,296	1
0 2 1	8,727	8,722	5
1 0 2	8,958	8,956	2

T = -50 C (suite)

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences x 10^3
2 2 0	10,218	10,218	0
2 0 2	10,704	10,703	1
2 2 1	11,037	11,040	-3
0 2 2	11,327	11,332	-5
1 3 1	12,741	12,743	-2
3 1 2	13,690	13,693	-3
3 2 2	15,266	15,272	-6
4 2 0	15,617	15,619	-2
2 3 2	15,842	15,842	0
4 2 1	16,187	16,185	2
3 1 3	16,646	16,646	0

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,174 Å	0,003
b = 11,549 Å	0,003
c = 10,677 Å	0,002

T = 0 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences x10^3
1 1 1	6,556	6,550	6
2 0 0	6,715	6,708	7
2 1 0	7,727	7,725	2
0 0 2	8,275	8,277	-2
0 2 1	8,702	8,697	5
1 0 2	8,940	8,937	3
2 2 0	10,195	10,195	0
2 0 2	10,679	10,684	-5
2 2 1	11,016	11,016	0
0 2 2	11,302	11,302	0
1 2 2	11,796	11,800	-4

T = 0 C (suite)

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
1 3 1	12,705	12,707	-2
3 1 2	13,665	13,670	-5
3 2 2	15,237	15,242	-5
4 2 0	15,592	15,595	-3
2 3 2	15,805	15,802	3
0 4 1	15,988	15,994	-6
3 1 3	16,618	16,614	4
1 0 4	17,082	17,084	-2

Paramètres		Ecarts-type
a =	13,187 Å	0,003
b =	11,584 Å	0,003
c =	10,701 Å	0,002

T = +25 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x\ 10^3$
1 1 1	6,545	6,541	4
2 0 0	6,712	6,707	5
2 1 0	7,721	7,720	1
0 0 2	8,258	8,261	-3
0 2 1	8,684	8,681	3
1 0 2	8,926	8,922	4
2 2 0	10,182	10,183	-1
2 2 1	11,002	11,002	0
0 2 2	11,279	11,280	-1
1 2 2	11,778	11,779	-1
1 3 1	12,684	12,684	0
3 1 2	13,651	13,655	-4
3 2 2	15,221	15,223	-2
0 4 0	15,396	15,395	1
4 2 0	15,582	15,584	-2
3 1 3	16,592	16,592	0

T = +25°C (suite)

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,191 Å	0,002
b = 11,606 Å	0,002
c = 10,722 Å	0,002

T = +50 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences X 10^3
1 1 1	6,536	6,535	1
2 0 0	6,703	6,705	-2
2 1 0	7,717	7,715	2
0 0 2	8,250	8,252	-2
0 2 1	8,669	8,670	-1
2 1 1	8,758	8,756	2
1 0 2	8,914	8,913	1
2 2 0	10,173	10,175	-2
2 0 2	10,660	10,662	-2
1 3 1	12,670	12,669	1
3 1 2	13,649	13,646	3
3 2 2	15,208	15,211	-3
0 4 0	15,375	15,375	0
4 2 0	15,577	15,575	2
3 1 3	16,578	16,578	0
1 0 4	17,036	17,033	3

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,195 Å	0,002
b = 11,621 Å	0,001
c = 10,733 Å	0,001

T = +87 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
1 1 1	6,522	6,523	-1
2 0 0	6,699	6,698	1
2 1 0	7,706	7,706	0
0 0 2	8,233	8,234	-1
0 2 1	8,651	8,652	-1
1 0 2	8,898	8,896	2
2 2 0	10,157	10,158	-1
2 0 2	10,641	10,644	-3
2 2 1	10,975	10,973	2
0 2 2	11,241	11,243	-2
1 2 2	11,742	11,742	0
3 2 2	15,189	15,187	2
0 4 0	15,345	15,342	3
4 2 0	15,554	15,556	-2

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,207 Å	0,002
b = 11,645 Å	0,001
c = 10,756 Å	0,001

T = +122 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
1 1 1	6,512	6,513	-1
2 0 0	6,693	6,694	-1
2 1 0	7,697	7,699	-2
0 0 2	8,218	8,220	-2
0 2 1	8,634	8,636	-2
2 1 1	8,729	8,734	-5
1 0 2	8,884	8,881	3
2 2 0	10,144	10,145	-1
2 0 2	10,624	10,630	-6
2 2 1	10,959	10,958	1

T = +122 C (suite)

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
0 2 2	11,221	11,222	-1
1 2 2	11,720	11,722	-2
1 3 1	12,619	12,620	-1
3 1 2	13,611	13,610	1
3 2 2	15,168	15,167	1
0 4 0	15,318	15,313	5
4 2 0	15,545	15,541	4

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,216 Å	0,002
b = 11,667 Å	0,002
c = 10,776 Å	0,002

T = +175 C

h k ℓ	Observés $\theta_{hk\ell}$	Calculés $\theta_{hk\ell}$	Différences $x10^3$
1 1 1	6,493	6,493	0
2 0 0	6,691	6,686	5
2 1 0	7,684	7,686	-2
0 0 2	8,185	8,186	-1
0 2 1	8,605	8,604	1
2 1 1	8,712	8,714	-2
1 0 2	8,851	8,849	2
2 2 0	10,116	10,119	-3
2 0 2	10,596	10,599	-3
2 2 1	10,926	10,928	-2
0 2 2	11,178	11,179	-1
1 2 2	11,681	11,679	2
1 3 1	12,579	12,577	2
3 2 2	15,128	15,126	2
0 4 0	15,260	15,258	2
4 2 0	15,514	15,514	0

Paramètres	Ecarts-type
a = 13,231 Å	0,002
b = 11,708 Å	0,002
c = 10,819 Å	0,002

B I B L I O G R A P H I E

B I B L I O G R A P H I E

ALLERHAND A., GUTOWSKY H.S., JOANS J., MEINZER R. - J.Am.Chem.Soc. 88, 3185 (1966).

ARONEY M., LEFEVRE R.J.W., - J.Chem.Soc. 3002 (1958)

BASTIANSEN O. - Acta Cryst. 3-46 (1950)

BEEVERS C.A., TROTMAN-DICKENSON A.F. - Acta Cryst. 10, 34-36, (1957)

BLOCH F. - Z.Phys. 74, 295 (1932)

BORN M., KARMAN T.V. - Physikal. Zeit., 13, 297 (1912)
Physikal. Zeit., 14, 15 (1913)

BRYDEN J.H., BURKARDT L.A., HUGHES E.W., DONOHUE J. - Acta Cryst. 9, 573 (1956)

BURNS D.M., FERRIER W.G., Mc MULLAN J.T. - Acta Cryst. B.24, 734, (1968)
- Acta Cryst. 22 , 623, (1967)

CADY H.H. - Acta Cryst. 23, 601 (1967)

CADY H.H., LARSON A.C., CROMER D.T. - Acta Cryst. 16, 617 (1963)

CHOI C.S., BOUTIN H.P. - Acta Cryst. B.26, 1235 (1970)

CONNICK W., MAY F.G.J. - Journal of Crystal Growth 5, 65 (1969)

COX E.G., COSTAIN W. - Nature, vol.160, Déc.13,(1947)

CRUICKSHANK D.W.J. - Acta Cryst. 9, 1005 (1956)
- Acta Cryst. 9, 915 (1956)
- Acta Cryst. 9, 470 (1957)

DARNEZ C., PAVIOT J. - Int.J.Radiat.Phys.Chem.(à paraître)

DESVERGNES L. - Chimie et Ind. 28 1038-1044 (1932)

EILAND P.R., PEPINSKY R. - Z.Kristallogr. 106, 273 (1955)

FILHOL A. - C.E.A./D.A.M. ZRC DO 014 70/4

FILHOL A., CLEMENT C., FOREL M.T., PAVIOT J., REY-LAFON M., RICHOUX G., TRINQUECOSTE C., CHERVILLE J. - J.Phys.Chem. (sous presse)

FOULANI P., CLEMENT C. - Bull.Soc.Chim.Fr. 10 3462 (1969)
2 450 (1970)

GEORGES M.V., WRIGHT F. - Journal American Chemical Soc. Vol.80, 1200 (1958)

GORDON M.S., POPLE J.A. - J.Chem.Phys. 49,4643 (1968)

HARRIS P.M., REED P. - U.S. Dept.Com.Rept 156-104 (1959)

HOSPITAL M. - Thèse BORDEAUX 1968

HUNTER E.C.E.,PARTINGTON J.R. -J.Chem.Soc. 309 (1933)

JAEFFE H.H. Accounts Chem.Research 2, 136 (1969)

JAMES R.W. - "The optical principales of the diffraction of X-Rays" (1962)

JOHNSON C.K. - Oak Ridge National Laboratory Report O.R.N.L. - 3794 (1965)

KASTLER A., ROUSSET A. - C.R.Acad.Sc. 212, 645 (1941)
- Journal de Physique 2, 49 (1941)

KINTZINGER J.P., LEHN J.M., WILLIAMS R.L. - Molecular Physics, vol.17, n° 2, 135-146 (1969)

LAMBERTON A.H., SVTHERLAND J.O., THORPE J.E., YUSUF H.M. - J.Chem.Soc. (B), 6 (1968)

LEHN J.M., RIDDELL F.G., PRICE B.J., SUTHERLAND I.O.- J.Chem.Soc. B.387 (1967)

LEVERD J. - Thèse doctorat de spécialité - TOULOUSE (à paraître)

LLEWLLYN F.J., WHITMORE F.E. - J.Chem.Soc. 1313, n° 262 (1948)

LONSDALE H.K., MILLEDGE H.J., EL SAYED K. - Acta Cryst. 20, 1 (1966)

Manuel technique explosifs militaires n° 3884 - EMA/ARMET

MAYER G. - Thèse Paris (1959)

MICHAUD C., MERK H., POULAIN G., LEPAGE S. - C.R.Acad.Sc.Paris 267 C, 652 (1968)

Mc CRONE W. - Analitycal Chemistry vol.22 n° 7 (1950)

Mc CRONE - Proceeding International Symposium on Microchemical Techniques I.P. University Park Pennsylvania - August 13-18 (1961)

ORLOFF M.K., MULLEN P.A., RAUCH F.C.- J.Phys.Chem. Vol.74, n° 10 (1970)

PAVIOT J., DUFOURCQ J. - C.R.Acad.Sciences - Paris (à paraître)

POPLE J.A., BEVERIDGE D.L., DOBOSH P.A. - J.Chem.Phys. 47, 2026 (1967)

Rapport C.E.A. "Contribution à l'étude de la physico-chimie et de la radiolyse γ de l'hexogène" J.CHERVILLE - C.E.A. R - 4146 (1970)

REES B. - Thèse Strasbourg (1969)

RERAT B., BERTHOU J., LAURENT A., RERAT C. - C.R.Acad.Sc. Paris 267 C, 760(1968)

REY LAFON M., CAVAGNAT R., TRINQUECOSTE C., FOREL M.T. - J.Chim.Phys. (à paraître)

REY LAFON M., TRINQUECOSTE C., CAVAGNAT R., FOREL M.T. - J.Chim.Phys. (à paraître)

RICHOUX G., CLEMENT C. - J.Chim.Phys. (sous presse)

RICHOUX G. - Thèse doctorat de spécialité BORDEAUX (1971)

ROUILLON J.C. - C.E.A./DAM ZRC DO 017 68/12

ROUSSET A. - La diffusion de la lumière par les molécules rigides - vol.III C.N.R.S. (1947)

SCHOMAKER V, TRUEBLOOD K.N. - Acta Cryst. B.24, 63 (1968)

SELIG W. - Explosivestoffe - 15, 8, 174 (1964)

STALS J. - Aust.J.Chem 22, 2505 (1969)
22, 2515 (1969)

STEWART J., HIGH E. - U.S.A. Dept.Chemistry Univ.of Maryland "Programm system for X-Ray crystallography" (1965)

TYLER J.K. - J.Molecular spectro.11,39 (1963)

URBANSKI T. "Chemistry and Technology of explosives" - vol.III Pergamon Press p.78 (1967)

URBANSKI T., KWIATKOWSKI B - Roczniki chem.13,585 (1933)

WEISBECKER A., ROUQUIE A.M., C.R. Acad.Sc. Paris 270, 252 (1970)

WEISBECKER A., ROUQUIE A.M., RICHOUX G. - J.Chim.Phys. (à paraître)

WOOSTER W.A. - A text-book on crystal Physics, Cambridge University Press (1949).

Lu et approuvé

Le Président de l'Université de BORDEAUX I